

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES

SPECIALITE : PHYSIQUE

OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Présentée par :
KHEFFACHE Sedik

Sujet

« Etude des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques des systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées $Au(110) - (1 \times 2) - Pd$ et $Au(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R^{30} - Pd.$ »

Soutenue : 24/ 12/ 2018

Devant la commission d'examen composée de :

Rabah MOKDAD	Professeur	UMMTO	Président
Rabah CHADLI	MCA	UMMTO	Rapporteur
Rachid TIGRINE	Professeur	U. Adrar	Examineur
Baya ALILI	Professeur	USTHB	Examinatrice
Boualem BOURAHLA	Professeur	UMMTO	Examineur
Mouhamed HALIT	MCA	U. Laghouat	Examineur

Remerciements

*Le travail de cette thèse a été accompli au sein de l'équipe 'Excitations magnétiques et vibrationnelles des systèmes de basse dimensionnalité' du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction scientifique de Monsieur **Rabah CHADLI**. Je tiens à le remercier vivement et infiniment pour ses conseils, son soutien et ses précieuses orientations, ce qui m'a permis de mener à terme ce travail.*

Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail de thèse.

*Je remercie le professeur **Rabah MOKDAD** pour avoir accepté de présider ce jury de thèse. Je remercie les examinateurs : le professeur **Rachid TIGRINE** de l'université Ahmed Draia d'Adrar ; la professeur **Baya ALILI** de l'université Sciences et Technologie de Houari Boumediene ; le professeur **Boualem BOURAHLA** de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ; et le docteur **Mohamed HALIT** de l'université Amar Telidji de Laghouat, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir acceptés de faire partie du jury de cette thèse.*

Ma gratitude va à tous les membres du LPCQ sans oublier les jeunes impétrants de différentes équipes du laboratoire (Fawzi, Anis, Ilyas, Omar, Kamel..etc) pour leurs soutient, leurs aides ainsi que leurs encouragements.

Heureux de remercier les membres de notre équipe «Excitations magnétiques et vibrationnelles des systèmes de basse dimensionnalité », mes chers collègues de l'université Akli Mohand Oulhadj de Bouira, et tous mes amis.

Mes plus grands remerciements vont naturellement à mes parents auxquels je souhaite une longue vie, à mes sœurs, à mon frère et sa petite famille, à mon épouse et à ma fille ILINA, à ma grande famille, ainsi que mon ami intime Youcef, qui m'ont toujours soutenu et encouragé en toutes circonstances.

Sedik Kheffache

Table des matières

Table des figures

Liste des abréviations

Introduction générale	1
CHAPITRE I: Modélisation théorique de la dynamique vibrationnelle dans les systèmes de surfaces ordonnées et désordonnées	12
Introduction	13
I.1 Equation du mouvement et matrice dynamique.....	14
I.2 Dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées et désordonnées	17
I.3 Méthode de raccordement.....	17
I.4 Formalisme générale de la méthode utilisée	18
I.4.1 Principe de la méthode.....	18
I.4.2 Formulation du problème et matrice dynamique	19
I.4.3 Calcul des densités d'états vibrationnelles	22
Conclusion du chapitre.....	23
Références du chapitre	24
CHAPITRE II: Propriétés thermodynamiques et modèles théoriques	25
Introduction	26
II.1 Grandeurs thermodynamiques	27
II.1.1 Fonction de partition des phonons.....	27
II.1.2 Energie libre des phonons.....	29
II.1.3 Énergie interne des phonons.....	30
II.1.4 Entropie des phonons.....	31
II.2 Modèles théoriques de la chaleur spécifique des phonons	35
II.2.1 Loi de Dulong et Petit.....	35
II.2.2 Modèle d'Einstein.....	36
II.2.3 Modèle de Debye.....	39
II.2.4 Comparaison des modèles	41
Conclusion du chapitre.....	43
Références du chapitre	44

CHAPITRE III: Dynamique vibrationnelle et propriétés thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonné Au(110) – (1x2) – Pd.....	45
Introduction	46
Partie I : <i>Dynamique vibrationnelle du système de surface alliage métallique ordonné</i>.....	48
III. 1 Description du système de surface alliage étudié.....	48
III. 2 Principe et détails des calculs.....	49
III. 2.1 Dynamique vibrationnelle des atomes d’or en volume.....	50
III. 2.2 Système de surface propre Au(110).....	53
III. 2.3 Système de surface alliage ordonné Au(110) – (1x2) – Pd	54
III. 3 Résultats et discussion.....	59
III. 3.1 Etats localisés	59
III. 3.2 Densités d’états vibrationnelles.....	62
Partie II : <i>Propriétés thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonné</i>..	64
III. 4 Fonctions thermodynamiques d’un système	65
III. 5 Excès en surface d’une fonction thermodynamique	65
III. 6 Résultats et discussion.....	66
III. 6.1 Energie interne de vibration	66
III. 6.2 Energie libre de vibration.....	67
III. 6.3 Entropie de vibration.....	69
III. 6.4 Chaleur spécifique de vibration.....	70
III. 6.5 Excès thermodynamique	72
Conclusion du chapitre.....	77
Références du chapitre	78
CHAPITRE IV: Propriétés thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonné Au(111) – ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R°30 – Pd	79
Introduction	80
IV. 1 Description et stabilité de la surface alliage étudiée	81
IV. 2 Etats de phonons de surface du système surface alliage considéré.....	82
IV. 3.1 Etude dynamique en volume loin de la surface alliage ordonné.....	83
IV. 3.2 Dynamique vibrationnelle de la surface propre Au (111).....	85
IV. 3.3 Dynamique vibrationnelle de la surface alliage Au(111) – ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° – Pd.....	87
IV. 4 Résultats et discussion	90

IV. 4.1 Propriétés vibrationnelles.....	90
IV. 4.2 Propriétés thermodynamiques.....	94
a. Chaleur spécifique du réseau C_{vib}	94
b. Energie libre de vibration S_{vib}	95
c. Entropie vibrationnelle S_{vib}	97
d. Energie interne vibrationnelle U_{vib}	98
Conclusion du chapitre.....	99
Références du chapitre	101
Conclusion générale et perspectives	102
ANNEXE	105
1.Modèle de Debye de la densité d'état	106
2.Energie totale et température de Debye	107
3.Matrice dynamique du système de surface propre Au(110)	108
4.Matrice dynamique du système de surface alliage ordonnée Au110 – (1 x 2) – Pd	109
5.Matrice dynamique du système de la surface propre Au(111)	112
6.Matrice dynamique du système de surface alliage ordonnée Au(111) – ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° – Pd	116

Table des figures

Fig.I.1 : Représentation schématique du vecteur position d'un atome du réseau cristallin.	15
Fig.I.2 : Représentation schématique d'une surface métallique semi-infinie, selon le concept introduit par la méthode de raccordement ; visualisation des régions : de défaut, de raccordement et de volume.	18
Fig.II.1 : Schéma montrant l'approximation de Debye considérant les branches du spectre de vibration ayant une loi de dispersion linéaire [7].	40
Fig.II.2 : Evolution de la chaleur spécifique du silicium en fonction de la température, avec le modèle d'Einstein (ligne en pointillée) avec la limite de Dulong et Petit et le modèle de Debye (ligne en trait plein). Le modèle d'Einstein reproduit bien la limite défini par Dulong et Petit [29].	42
Fig.III.1 : (a) Schéma représentatif de la surface alliage Au110 – (1 x 2) – Pd ; (b) Première zone de Brillouin du réseau réciproque correspondant, comprenant la notation des points de hautes symétries [17].	48
Fig.III.2 : Environnement atomique d'un atome d'Or (Au) en volume jusqu'au deuxième voisins suivant la direction [110].	50
Fig.III.3 : Représentation schématique de la surface propre Au(110), montrant les atomes pour lesquels les équations de mouvement seront écrites.	53
Fig.III.4 : Représentation schématique de la surface alliage Au(110) – (1 x 2) – Pd montrant les atomes pour lesquels les équations de mouvement seront écrites.	55
Fig.III.5 : Courbes de dispersion des phonons calculées pour le système de surface propre Au(110) avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.	60
Fig.III.6 : Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour le système de surface alliage ordonnée Au110 – (1x2) – Pd avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.	60
Fig.III.7 : Densités d'états vibrationnelles (en lignes continues) de la surface alliage ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd comparées systématiquement avec la densité d'état de l'or en volume (lignes en pointillés). La ligne continue en rouge montre la densité d'état vibrationnelle d'un atome de Pd, sur la couche 2.	62
Fig.III.8 : Variation de l'énergie interne vibrationnelle U_{vib} en fonction de la température.	66
Fig.III.9 : Variation de l'énergie libre de vibration F_{vib} en fonction de la température.	68
Fig.III.10 : Variation de l'entropie vibrationnelle S_{vib} en fonction de la température.	69

Fig.III.11 : Variation de la chaleur spécifique de vibration C_{vib} en fonction de la température..	71
Fig.III.12 : Variation de l'excès de l'énergie interne vibrationnelle en fonction de la température.....	73
Fig.III.13 : Variation de l'excès de l'énergie libre vibrationnelle en fonction de la température.	74
Fig.III.14 : Variation de l'excès de l'entropie vibrationnelle en fonction de la température.....	75
Fig.III.15 : Variation de l'excès de la chaleur spécifique vibrationnelle en fonction de la température.....	76
Fig.IV.1 : (a) Schéma représentatif de la surface alliage Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pd avec la cellule élémentaire correspondante ; (b) Première zone de Brillouin du réseau réciproque correspondant, comprenant la notation des points de hautes symétries ; la surface hachurée est la partie irréductible.	82
Fig.IV.2 : Environnement atomique d'un atome d'or en volume jusqu'au deuxième voisins suivant la direction [111].	83
Fig.IV.3 : Schéma représentatif de l'environnement atomique de la surface propre Au(111), montrant les atomes (A), (B), et (C) pour lesquels les équations de mouvement sont écrites.....	86
Fig.IV.4 : Schéma représentatif de l'environnement atomique de la surface alliage ordonnée Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pd, montrant les atomes (A), (B), et (C), (D), et (E), pour lesquels les équations de mouvement sont écrites.	87
Fig.IV.5 : Courbes de dispersion des phonons calculées pour le système de surface propre Au(111) avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.	90
Fig.IV.6 : Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour le système de surface alliage ordonnée Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pd avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.	92
Fig.IV.7 : Densités d'états vibrationnelles par site atomique dans les deux couches de surface externes du système de surface alliage ordonnée Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pd. Le spectre en pointillé représente la densité d'état vibrationnelle par site atomique d'or dans le système de surface propre Au(111).	93
Fig.IV.8 : Variation de la chaleur spécifique de vibration C_{vib} en fonction de la température. ...	95
Fig.IV.9 : Variation de l'énergie libre de vibration F_{vib} en fonction de la température.....	96
Fig.IV.10 : Variation de l'entropie vibrationnelle S_{vib} en fonction de la température.....	97
Fig.IV.11 : Variation de l'énergie interne vibrationnelle U_{vib} en fonction de la température.....	98

Liste des abréviations

<i>Au</i>	Or
<i>Pd</i>	Palladium
<i>Cu</i>	Cuivre
<i>CFC</i>	Cubique à face centrée
\vec{u}	Déplacement atomique
<i>M</i>	Masse atomique
ω	Fréquence angulaire
\vec{q}	Vecteur d'onde
<i>D</i>(\vec{q})	Matrice dynamique
<i>I</i>	Matrice identité
$ u\rangle$	Vecteur propre de déplacements atomiques
ζ	Le facteur de phase
λ	Rapport des constantes de force entre premiers et seconds voisins
Ω	Fréquence normalisée
<i>D</i>(Ω)	Densité d'état
<i>h</i>	Constante de Planck
\hbar	Constante de Planck réduite
<i>Z</i>	Fonction de partition
<i>T</i>	Température.
<i>k_B</i>	Constante de Boltzmann
<i>F</i>	Energie libre
<i>N</i>(ω)	Densité d'état vibrationnelle
<i>U</i>	Energie interne
<i>S</i>	Entropie
<i>C_V</i>	Chaleur spécifique à volume constant
<i>N_A</i>	Nombre d'Avogadro
ω_E	Fréquence d'Einstein
θ_E	Température d'Einstein
ω_D	Fréquence de Debye

v	Vitesse du son dans le cristal
Θ_D	Température de Debye
ML	Monocouche (Multilayer)
$M_d(Sp)$	Matrice dynamique du système de surface propre
$M_d(Sa)$	Matrice dynamique du système de surface alliage
U_{vib}	Énergie interne de vibration
F_{vib}	Énergie libre de vibration
S_{vib}	Entropie de vibration
C_{vib}	Chaleur spécifique de vibration
LDOS	Densités d'états vibrationnelles locales
meV	milli électron Volt

Paramètres de réseau

$$a_{Au} = 4.08 \text{ \AA}$$

$$a_{Pd} = 3.89 \text{ \AA}$$

$$a_{Cu} = 3.62 \text{ \AA}$$

Masses atomiques

$$M_{Au} = 3,27 \times 10^{-25} \text{ Kg}$$

$$M_{Pd} = 1,77 \times 10^{-25} \text{ Kg}$$

$$M_{Cu} = 1.054 \times 10^{-25} \text{ Kg}$$

$$M_{Au} = 196.98 \text{ u}$$

$$M_{Pd} = 106.62 \text{ u}$$

$$M_{Cu} = 63.5 \text{ u}$$

$$u = 1,66 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

Rapport de masses

$$M_{Pd}/M_{Au} = 0.54$$

$$M_{Pd}/M_{Cu} = 1.65$$

Énergie de surface

$$Pd \simeq 2.04 \text{ J.m}^{-2}$$

$$Au \simeq 1.63 \text{ J.m}^{-2}$$

$$Cu \simeq 1.94 \text{ J.m}^{-2}$$

" Historiquement, l'étude de la propagation des ondes concernait la propagation des ondes à la surface de l'eau, la description du mouvement des navires sur la houle, ou encore les effets de marée. L'avènement de la science des matériaux a joué un rôle capital dans le développement et l'intégration de nouvelles applications technologiques. Ainsi, dans le domaine de l'acoustique, les ondes de pression se propageant dans l'air donnent naissance au son. Les ondes du champ électromagnétique dans le vide génèrent la lumière. Les tremblements de terre eux, sont une conséquence directe de la propagation des ondes mécaniques dans le sol, et les ondes de déformations dans les matériaux solides sont les résultantes de la dynamique des réseaux atomiques "

Extrait de la thèse : **Ghania Belkacemi**

Introduction générale

Historiquement, l'étude de la propagation des ondes concernait la propagation des ondes à la surface de l'eau, la description du mouvement des navires sur la houle, ou encore les effets de marée. L'avènement de la science des matériaux a joué un rôle capital dans le développement et l'intégration de nouvelles applications technologiques. Ainsi, dans le domaine de l'acoustique, les ondes de pression se propageant dans l'air donnent naissance au son. Les ondes du champ électromagnétique dans le vide génèrent la lumière. Les tremblements de terre eux, sont une conséquence directe de la propagation des ondes mécaniques dans le sol, et les ondes de déformations dans les matériaux solides sont les résultantes de la dynamique des réseaux atomiques ou vibration du réseau.

Les vibrations du réseau constituent la base d'une variété de propriétés physiques d'un cristal, des exemples sont les propriétés élastiques, optiques, magnétiques et thermodynamiques (chaleur spécifique, énergie libre, ...). Notons bien aussi que ces vibrations dépendent de manière sensible des propriétés de liaison et des arrangements atomiques, elles constituent alors une précieuse sonde par l'étude des modifications structurales. De nombreux processus physiques et chimiques d'importance technique ont lieu sur les surfaces solides, telles que la catalyse et la corrosion. Une compréhension approfondie de ces processus au niveau nanométrique exige une bonne connaissance des propriétés structurales, électronique et dynamique de la surface.

La présence d'une surface provoque souvent de grandes modifications dans les liaisons interatomiques dans les premières couches atomiques adjacentes, et ceci a une influence significative sur les propriétés vibrationnelle des atomes au voisinage de la surface comparées à celles du volume. L'étude de la dynamique du réseau des surfaces est connue comme un outil de base caractérisant les propriétés de surface, et complémentaires à d'autres investigations sur les structures de surface et les propriétés électroniques [1].

Les premières études de surface sont toutes plus ou moins reliées à l'étude des phénomènes capillaires. Léonard de Vinci constata dès 1500 qu'un liquide s'élève spontanément dans un tube capillaire mais ce n'est qu'au début du 19^e siècle que des physiciens tels que Young, en 1805, ou Laplace, en 1806, mirent en place les bases physiques de la capillarité fondées sur la

notion d'énergie de surface. Par la suite, Gauss, en 1830, défini la notion de surface d'un solide et Faraday, en 1833, mis en évidence le phénomène de fusion de surface. En 1887, Lord Rayleigh démontra l'existence d'ondes élastiques de surface [2]. La notion d'états de surface est définie dans les années 1940 par Bardeen dans le cas du germanium ; c'est dans les années 1960-1970 que s'est développé également l'étude des propriétés électroniques ou dynamiques des surfaces par Kohn et Sham, en 1965 [2].

Un cristal qui cesse de se comporter comme un milieu continu dès que la longueur d'onde de la vibration devient comparable aux distances interatomiques. On décrit alors les modes de vibration à partir du concept de phonons. Ce sont Born et Von Karman, qui dès le début du 20^e siècle, entreprirent de décrire les vibrations atomiques à partir de deux éléments : la structure cristallographique du matériau et les potentiels ou forces entre atomes. C'est bien ainsi, s'est développé ce que l'on appelle désormais la théorie dynamique des cristaux [2]. Dans un premier temps, l'influence de la surface fut bien évidemment négligée.

Cependant la réduction du nombre de voisins pour des atomes de surface, par rapport aux atomes de volume, ne peut que modifier localement les modes de vibration cristalline. La surface d'un solide abaisse alors les fréquences des vibrations en volume, causant l'apparition d'ondes de surface et des variations de la densité des états de volume. En conséquence, elle doit contribuer, de façon spécifique, aux propriétés vibrationnelles du solide. L'interaction des phonons avec les surfaces cristallines a déjà fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs articles de revue ont fait la synthèse ; citons en particulier ceux de Maradudin, de Wallis, de Kress et de Wette [3].

Dès lors, les propriétés dynamiques de surface (phonons de surface) ont suscité un élan majeur, des progrès substantiels ont été réalisés à la fois sur le plan expérimental et théorique. Les premiers travaux théoriques concernant la dynamique des phonons de surface des gaz rares et des cristaux ioniques [4-6] sont apparus dans les années 1960. Le développement de la diffusion inélastique des neutrons, au milieu des années 1950, a permis de mesurer les courbes de dispersion des phonons en volume, ceci permis une caractérisation complète des états vibrationnels du solide. Alors que les modes de vibration en surface sont bien mesurés, au début des années 1980, grâce à des améliorations considérables des techniques de diffusion inélastique des gaz rares, principalement l'hélium HAS (Helium Atom Scattering) [7], et de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) [8].

Plus récemment, des phonons en surface ont été mesurés localement par spectroscopie par Effet Tunnel Inélastique IETS (Inelastic Electron-Tunneling Spectroscopy) [9]. Avec ces méthodes, il est devenu possible de mesurer les vibrations de surface dans une large plage d'énergie pour tous les vecteurs d'onde dans la zone de Brillouin et de déduire ainsi les courbes de dispersion des phonons de surface.

Par ailleurs, d'un point de vue théorique, plusieurs techniques de calcul ont été développées et adaptées pour l'étude des propriétés physiques liées à la dynamique vibrationnelle dans les solides cristallins présentant des défauts de structure comme la surface. Parmi ces méthodes on peut citer la méthode de diagonalisation directe, la méthode des fonctions de Green et la méthode de raccordement. En particulier, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les surface métallique, sa précision et sa puissance prédictive pour les propriétés dynamiques des réseaux (phonons de surface) de semi-conducteurs ont été démontrées dans la référence [10].

Au-delà de leur simple mise en évidence et description, les états de vibration de surface contribuent aux propriétés thermiques de surface. Il est, en effet, possible à partir de considérations de thermodynamique statistique, de définir des propriétés thermiques spécifiques de surface telles que la capacité calorifique de surface, l'énergie libre, l'entropie, etc.

Contexte général et motivation d'étude

Il est largement accepté que la surface d'un solide possède un environnement atomique très atypique ; les atomes ont une coordination et une structure électronique différentes par rapport à ceux du volume. Ces différences ont ouvert de nouvelles voies à travers lesquelles on peut affiner les propriétés physiques et chimiques et ainsi approcher l'objectif de concevoir des matériaux avec des caractéristiques adaptées. De plus, c'est bien établi que la déposition d'un métal réactif sur une surface substrat d'un métal noble crée souvent une structure de surface alliage, ayant des propriétés physiques et chimiques différentes de celles des surfaces métalliques parfaites (de ceux des surfaces des métaux composants). Cette méthode de création de surfaces alliages peut être utilisée pour fabriquer des surfaces métalliques pour un usage spécifique dans de nombreuses applications. Un tel exemple, la formation de ces systèmes de surface se produit, généralement, lorsqu'un métal de haute énergie de surface (comme le Palladium) est déposé sur un autre substrat métallique à énergie de surface inférieure (comme

le Cuivre et l'Or) [11]. Les études concernant ces systèmes de surfaces alliages ont attiré l'attention des chercheurs [12-16].

Dès lors, les systèmes de surfaces alliages métalliques sont souvent les participants centraux aux phénomènes et processus qui se produisent en surface. De ce fait, une compréhension fine des propriétés physiques et chimiques de ces systèmes de surface, est d'une grande importance dans les considérations fondamentales d'une variété de phénomènes physiques et chimiques, se déroulant en surface ou à proximité de celle-ci, telles que la croissance épitaxiale, la réactivité chimique et les formes d'équilibre des surfaces et des nanocristaux [17].

En revanche, les systèmes de surfaces alliages métalliques, semblent être essentielle pour réaliser de nouveaux progrès dans le contrôle des effets catalytiques où la structure électronique et l'arrangement géométrique des atomes de surface, qui peuvent influencer fortement la réaction [18,19]. Cependant ils jouent un rôle important dans les processus catalytiques, puisque les défauts structuraux s'avèrent être des sites d'activité chimique et être préféré pour l'adsorption des différents atomes et molécules qui, selon les conditions, peuvent accélérer ou retarder les réactions qui ont lieu sur la surface. Parmi ces systèmes bimétalliques, figure celui de l'Or-palladium qui est l'un des systèmes les plus attrayants, qui a été largement étudié, en raison de ses propriétés catalytiques particulières, et qui est fréquemment utilisé pour créer des catalyseurs modèles [20-26].

De manière générale, l'étude des catalyseurs bimétalliques a débuté à la fin des années 1940 dans le but d'établir un lien entre les propriétés électroniques et catalytiques [27]. Cependant, les difficultés techniques rencontrées dans la préparation et la caractérisation des surfaces bimétalliques ont constitué un frein à ces études. Ce n'est qu'à partir des années 1960-1970, avec le développement de catalyseurs bimétalliques Pt – Re ou Pt – Sn pour le reformage des hydrocarbures dans l'industrie pétrochimique, que les catalyseurs bimétalliques connaissent un réel intérêt [28].

A cet égard, les catalyseurs bimétalliques ont attiré beaucoup d'attention parce que leurs propriétés diffèrent souvent de celles du catalyseur à un seul composant métallique, les mélanges présentant fréquemment des stabilités catalytiques, des activités ou des sélectivités améliorées. Le développement de la catalyse à base d'or se double aujourd'hui de l'étude de systèmes bimétalliques Au-métal afin de moduler l'activité et/ou la sélectivité des systèmes monométalliques.

Des études ont montré, par exemple, que les systèmes Au – Pd mènent à une augmentation de l'activité et/ou de la sélectivité par comparaison avec leurs homologues monométalliques dans de nombreuses réactions catalytiques. L'or est un métal très peu actif mais très sélectif en hydrogénation du butadiène alors que le palladium est très actif mais peu sélectif à des taux de conversion élevés [29]. Le récent intérêt pour les catalyseurs Au – Pd a pour but de combiner la grande sélectivité de l'or [30,31] avec la grande activité du palladium [32] afin d'obtenir un catalyseur plus actif que l'or et plus sélectif que le palladium. En effet, une étude datant de la fin des années 1960 a montré, pour des réactions d'hydrogénation sélective du butadiène, une diminution de la quantité de butane produit lors de l'ajout d'or menant ainsi à un catalyseur plus sélectif [33].

Entre autre, les systèmes bimétalliques Or-palladium ont reçu une attention considérable en raison de leurs utilisation industrielle telles que : la production de peroxyde d'hydrogène [34,35], connu sous le nom d'eau oxygénée, la production d'acétate de vinyle [36,37] utilisé dans le revêtement des surfaces et dans beaucoup d'autres applications telles que les cellules à carburant d'hydrogène et les systèmes de lutte contre la pollution [38,39].

Toutes ces applications, comme bien d'autre, de nombreuses études expérimentales et théoriques, notamment en science des surfaces, visent à essayer de mieux connaître les propriétés structurales, vibrationnelles, dynamiques et thermodynamiques des systèmes de surface bimétalliques Or-palladium, ou alors de comprendre la nature des mécanismes à l'origine de ces propriétés améliorées (activité / sélectivité).

De façon laconique la composition chimique ainsi que la structure cristallographique des couches de surface alliage métallique sont gouvernées par trois forces motrices, à savoir : l'énergie de surface, la taille relative des atomes de chaque espèce (qui intervient souvent en parallèle avec la nature de la face cristallographique du substrat) et l'enthalpie de mélange. De même, l'or et le palladium sont deux métaux cristallisant dans une structure CFC ; avec seulement un léger désaccord de maille de 4,9 % . D'un point de vue thermodynamique, le système Pd – Au est miscible quelle que soit la composition. D'autre part, l'énergie de surface du palladium est supérieure à celle du substrat et l'enthalpie de mélange du système Pd – Au est négative ce qui laisse prévoir la formation de surfaces alliages lors de la croissance de Pd sur Au, autrement, formation de phases stable et l'apparition de structures de surface ordonnées peut être attendue à basses températures.

À ce jour, les expérimentateurs et les théoriciens ont mené des études considérables sur la synthèse et la caractérisation des systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées du système Au – Pd, incluant les propriétés dynamiques et thermodynamiques. Par exemple le dépôt électrochimique de palladium sur des surfaces monocristallines Au(h k l) a été étudié en détail par différents groupes, notamment par Baldauf et al. [40-41], Naohara et al. [42-46], Kibler et al. [47-50]. Pour ce dernier, il rapportait dans ses publications que le dépôt par épitaxie du Pd sur les surfaces Au forme des couches de recouvrement planes bien ordonnées, alors que la formation d'alliage de surface se fait pour le dépôt de Pd sur Au(1 0 0) et Au(1 1 0). Plus tard, Naohara a montré, par diffusion des rayons X que le dépôt du Pd sur la surface Au(1 1 1) a bien une structure géométrique du substrat pour au moins deux monocouches.

Néanmoins, une différence marquante a été notée entre le Pd et Au, ils constituent essentiellement le bloc d ; d'une manière plus générale entre la deuxième ligne 4d la troisième ligne 5d : les faces (110) propres des composés massifs 4d (Pd) ne se reconstruisent pas, alors que celles de 5d (Au) sont stabilisées par une reconstruction (1x n) du type rangées manquantes (avec n = 2, 3 le plus souvent). La déposition du palladium sur une surface propre Au(110) a été étudiée par Robach et al. [51]. Dans leurs travaux, ils rapportèrent que la face (110) du métal d'or montre une phase stable de reconstruction (1x2). Le dépôt en phase vapeur d'atomes de Palladium, sur le substrat de surface Au(111) dans un vide ultra poussé (UHV), suivi d'un recuit sur une gamme de température du substrat allant de 150 K à 650 K, conduit à un système de surface alliage métallique ordonné [14, 52].

Koel et al. ont indiqué que le processus de croissance des atomes de Pd, sous vide, sur la surface propre Au(111) dépend fortement de la température du substrat [53,54]. Les résultats donnés par Baddeley et al. [55], Chen et al. [56], Atanasov et al. [57], montrèrent que pour les températures de recuit appropriées du substrat d'or (≥ 500 K), une surface alliage ordonnée apparaît qui exhibée une périodicité $\sqrt{3}$. Zhenjun et al. [58] ont étudié le système inverse, un film mince Au déposé sur un substrat Pd(111). Il se trouve que l' Au se développe couche par couche sur Pd (1 1 1) à 300 K et commence à diffuser dans le volume après recuit à plus de 600 K ; l'analyse spectroscopique photoélectronique par rayons X (XPS) démontre la formation d'alliage ordonné.

Shen et al. ont mené des études sur la croissance des couches de Pd sur Au (111) en utilisant la spectroscopie d'électrons Auger (AES) [59]. Maroun et al. en utilisant la microscopie à effet

tunnel (STM), ont également rapporté que le dépôt du Pd sur Au (111) prend une structure hexagonale avec un accord de maille égale à celui de Au (111) [60]. Un certain nombre d'études sont portés sur les systèmes de surfaces Au – Pd supportés sur des supports d'oxyde.

A titre d'exemple, Goodman et al. ont étudié le système Au – Pd supporté sur un film mince de dioxyde de titane TiO_2 (110)[61] et sur des films minces de silice $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ [62]. Henry et al. ont étudié la croissance de système bimétallique Au – Pd sur un substrat $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ (110) [63].

En outre, les systèmes de surfaces alliages métalliques ont été également étudié théoriquement en utilisant les approches de la simulation atomistique : soit le calcul de premiers principes [64-67], à titre d'exemple, Gotsis et al. ont étudié les configurations atomiques des atomes de Pd dans les systèmes de surfaces alliages Pd/Au (111) et Pd/Au (100) [68]. Atanasov et Hou ont utilisé les simulations de Monte Carlo pour étudier les propriétés de ségrégations et les énergies de surfaces alliages Au – Pd nanostructurés [69]. Huang et al. ont utilisé des simulations de dynamique moléculaire pour étudier la stabilité thermique et structurales des nanoparticules Au – Pd [70]. Shao et al. ont utilisé l'algorithme génétique pour étudier la stabilité structurelle et les caractéristiques structurales des nanoparticules Au – Pd [71].

Au-delà, et malgré la qualité des travaux réalisés à la fois sur le plan théorique et expérimental concernent les systèmes Au – Pd; la plupart des investigations ont été orientées vers les systèmes de surfaces propres qui sont les plus discutées dans la littérature. Bien plus, de nombreux travaux ont été publiés sur la dynamique des systèmes de surfaces alliages métallique ordonnées, il y a peu de systèmes pour lesquels toutes les fonctions thermodynamiques ont été étudiées. A cet effet, dans cette thèse nous avons opté de faire une étude des propriétés dynamiques et thermodynamiques de deux systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées à savoir $\text{Au}(110) - (1 \times 2) - \text{Pd}$ et $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ - \text{Pd}$, qui à présent n'ont pas été rapportées et cela justifie notre choix. En complément une comparaison par rapport aux systèmes de surfaces propres, $\text{Au}(110)$ et $\text{Au}(111)$, serait effectuée, afin d'apprécier l'influence des atomes de Palladium adsorbés en surface et l'effet du rapport de masse (adsorbat/substrat) sur ces propriétés respectivement. De ce fait, la principale motivation derrière l'étude vise à calculer la dynamique vibrationnelle et sa contribution aux propriétés thermodynamiques dans ces deux systèmes de surfaces alliages ordonnées, comme nous le verrons plus loin.

Plan de thèse

La dynamique du réseau ou dynamique vibrationnelle est une technique numérique permettant le calcul des relations de dispersion des phonons dans les cristaux. Le travail présenté s'inscrit dans ce cadre de recherche. Notre contribution porte, en particulier, sur l'étude des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des systèmes de surfaces alliages ordonnées ; ceci constitue le sujet principal de la thèse. Il s'agit de comprendre notamment la contribution des phonons dans le calcul des propriétés thermodynamiques et ceci dans l'approximation harmonique.

Le premier chapitre est consacré à la description de la méthode utilisée dans notre travail pour l'étude de la dynamique des excitations élastiques (phonons). Elle s'appuie principalement sur une approche théorique qui consiste, dans la modélisation théorique proposée, de raccorder analytiquement les modes vibrationnels induits par une surface alliage avec les modes évanescents issus de l'étude en volume loin de la surface.

Dans le second chapitre, nous nous sommes principalement intéressés à la contribution des phonons dans le calcul de propriétés thermodynamiques. Où nous avons rappelé les grandeurs thermodynamiques à savoir la fonction de partition, l'énergie interne, l'entropie, l'énergie libre et la chaleur spécifique dans l'approximation harmonique ; les modèles théoriques de chaleur spécifique des phonons sont évoqués, aussi, dans ce chapitre.

Le troisième chapitre comporte deux parties, dans la première nous avons appliqué la théorie de raccordement pour le calcul des propriétés vibrationnelles (courbes de dispersion des phonons de surface, suivant les points de hautes symétries, ainsi que les densités d'états locales) du système de surface alliage métallique ordonné Au(110) – (1x2) – Pd formé par dépôt d'atomes de palladium sur la surface (110) du substrat de l'Or.

Une fois les fréquences vibrationnelles calculées, dans la seconde partie de ce chapitre, ces dernières seraient utilisées, en se basant sur le modèle d'Einstein, dans le calcul des fonctions thermodynamiques développées dans le second chapitre ; à savoir : l'énergie interne U_{vib} , l'énergie libre F_{vib} , l'entropie de vibration S_{vib} ainsi que la chaleur spécifique C_{vib} . Adonc ; le calcul des propriétés thermodynamiques, relatives au système de surfaces alliages métalliques ordonnées Au(110) – (1x2) – Pd serait présenté. Pour le reste une comparaison par rapport au système de surface propre Au(110) serait effectuée.

Quant au quatrième et dernier chapitre, il est consacré à l'étude des propriétés thermodynamiques d'un autre système de structure de surface alliage métallique plus compliqué par rapport au système précédent à savoir le système de surface Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd. La complexité vient du fait que le nombre d'atomes formant la maille élémentaire en surface pour ce système est plus grand en comparaison avec celui du système précédent.

La thèse présente, enfin, une conclusion générale, qui illustre les principaux résultats obtenus à travers notre étude, avec certaines perspectives que notre approche offre dans le domaine de recherche sur les surfaces alliages métalliques qui ouvrent de nombreuses voies à la résolution des problèmes qui peuvent être envisagés.

Le lecteur trouvera également, en annexes, certains points discutés en détails afin d'éclaircir le contenu de la thèse.

Références

- [1] R. Heid and K.-P. Bohnen, *Phys. Rep.* **387**, 151 (2003).
- [2] S. Andrieu and P. Müller, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, EDP Sciences, (2005).
- [3] W. Kress and R.W. de Wette, *Surface Phonons*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Series in *Surf. Sci.* **21** (1991).
- [4] R.E. Allen and F. W. de Wette, *Phys. Rev.* **179**, 874 (1969).
- [5] R.E. Allen and F. W. de Wette, *Phys. Rev.* **179**, 887 (1969).
- [6] S.Y. Tong and A. A. Maradudin, *Phys. Rev.* **181**, 1319 (1969).
- [7] G. Brusdeylins, R.B. Doak and J.P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1417 (1980).
- [8] S. Lehwald, J.M. Szeftel, H. Ibach, T.S. Rahman and D.L. Mills, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 518 (1983)
- [9] R. Wiesendanger and H. J. Guntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy II*, Springer, Series in *Surf. Sci.* **28** (1992).
- [10] J. Fritsch, U. Schroder, *Phys. Rep.* **309**, 209 (1999).
- [11] R. Chadli, A. Khater and R. Tigrine, *Eur. Phys. J, Appl. Phys.* **57**, 21303 (2012).
- [12] A. Damian, F. Maroun and P. Allongue, *Electrochim. Acta.* **55**, 8087 (2010).
- [13] J. Dalmas, H. Oughaddou, C. Landri, J. M. Gay, G. Le Lay, G. Trglia, B. Aufray, O. Bunk and R. L. Johnson, *Phys. Rev. B.* **72**, 155424 (2005).
- [14] S. Venkatachalam and T. Jacob, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3263 (2009).
- [15] D. Spisak and J. Hafner, *J. Magn. Magn. Mater.* **286**, 386 (2005).
- [16] M. J. Gladys, O. R. Inderwildi, S. Karakatsani, V. Fiorin and G. Held, *J. Phys. Chem. C.* **112**, 6422 (2008).
- [17] S. Durukanoglu, A. Kara and T. S. Rahman, *Phys. Rev. B.* **67**, 235405 (2003).
- [18] D.S. Martin, N. P. Blanchard, and P. Weightman, *Phys. Rev. B.* **69**, 113409 (2004).
- [19] A. de Siervo, E.A. Soares, R. Landers, T. A. Fazan, J. Morais, and G. G. Kleiman, *Surf. Sci.* **504**, 215 (2002).
- [20] A. M. El-Aziz and L. A. Kibler, *J. Electroanal. Chem.* **534**, 107 (2002).
- [21] C. Mingshu and D. W. Goodman, *Chin. J. Catal.* **29**, 1178 (2008).
- [22] P. J. Schafer and L. A. Kibler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15225 (2010).
- [23] T. Wei, J. Wang and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C.* **111**, 8781 (2007).
- [24] A. Roudgar and A. Groß, *J. Electroanal. Chem.* **548**, 121 (2003).
- [25] S. Narasimhan, *Appl. Surf. Sci.* **182**, 293 (2001).
- [26] C. Evangelisti, E. Schiavi, L. A. Aronica, A. M. Caporusso, G. Vitulli, L. Bertinetti, G. Martra, A. Balerna and S. Mobilio, *J. Catal.* **286**, 224 (2012).
- [27] G. M. Schwab, *Disc. Faraday Soc.* **8**, 166 (1950).
- [28] J. H. Sinfelt, *Acc. Chem. Res.* **10**, 15 (1977).
- [29] A. Hugon, L. Delannoy, J.-M. Krafft and C. Louis, *J. Phys. Chem. C.* **114**, 10823 (2010).
- [30] A. Hugon, L. Delannoy and C. Louis, *Gold Bull.* **41**, 127 (2008).
- [31] M. Okumura, T. Akita and M. Haruta, *Catal. Tod.* **74**, 265 (2002).
- [32] M. García-Mota, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez and N. López, *J. Catal.* **273**, 92 (2010).
- [33] B. J. Joice, J. J. Rooney, P. B. Wells and G. R. Wilson, *Disc. Faraday Soc.* **41**, 223 (1966)
- [34] J. K. Edwards, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely and G.J. Hutchings, *J. Catal.* **69**, 236 (2005).
- [35] F. Menegazzo, P. Burti, M. Signoretto, M. Manzoli, S. Vankova, F. Boccuzzi, F. Pinna and G. Strukul, *J. Catal.* **369**, 257 (2008)
- [36] D. Kumar, M.S. Chen and D.W. Goodman, *Catal. Tod.* **123**, 77 (2007)
- [37] M.S. Chen, D. Kumar, C. Yi and D.W. Goodman, *Sci.* **310**, 291 (2005)
- [38] C.-W. Yi, K. Luo, T. Wei, and D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 18535 (2005)
- [39] Y. Ding, F. Fan, Z. Tian, and Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12480 (2010)

- [40] M. Baldauf and D. M. Kolb, *Ektrochimka, Aem.* **38**, 2145 (1993)
- [41] M. Baldauf and D. M. Kolb, *J. Phys. Chem.* **100**, 11375 (1996)
- [42] H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B.* **102**, 4366 (1998).
- [43] H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki, *Physicochem. Eng. Aspe.* **154**, 201 (1999).
- [44] H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki, *J. of Electroanalytical Chemi.* **473**, 2 (1999).
- [45] H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki, *Electrochimica Acta*, **45**, 3305 (2000).
- [46] H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki, *J. Electroanalytical Chemi.* **500**, 435 (2001).
- [47] L.A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler and D.M. Kolb, *Surf. Sci.* **443**, 19 (1999).
- [48] L.A. Kibler, M. Kleinert and D.M. Kolb, *Surf. Sci.* **461**, 155 (2000).
- [49] L.A. Kibler, M. Kleinert, V. Lazarescu and D.M. Kolb, *Surf. Sci.* **498**, 175 (2002).
- [50] L.A. Kibler, A.M. El-Aziz and D.M. Kolb, *J. of Mole. Cata. A*, **199**, 57 (2003).
- [51] Y. Robach, M. Abel, and L. Porte, *Surf. Sci.* **526**, 248 (2003).
- [52] T. Eguchi, A. Kamoshida, M. Ono, M. Hamada, R. Shoda, T. Nishio, A. Harasawa, T. Okuda, T. Kinoshita and Y. Hasegawa, *Phys. Rev. B.* **74**, 073403 (2006).
- [53] B. E. Koel, A. Sellidj and M. T. Paffett, *Phys. Rev. B.* **46**, 7846 (1992).
- [54] A. Sellidj and B. E. Koel, *Phys. Rev. B.* **49**, 8367 (1994).
- [55] C.J. Baddeley, C. J. Barnes, A. Wander, R.M. Ormerod, D.A. King and R.M. Lambert, *Surf. Sci. Lett.* **314**, 1 (1994).
- [56] M.S. Chen, K. Luo, T. Wei, Z. Yan, D. Kumar, C.-W. Yi and D.W. Goodman, *Cataly. Tod.* **117**, 37 (2006).
- [57] I. Atanasov and M. Hou, *Surf. Sci.* **603**, 2639 (2009).
- [58] Z. Li, F. Gao, Y. Wang, F. Calaza, L. Burkholder and W.T. Tysoe, *Surf. Sci.* **601**, 1898 (2007).
- [59] C.W. Yi, K. Luo, T. Wei and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 18535 (2005).
- [60] F. Maroun, F. Ozanam, O. M. Magnussen and R. J. Behm, *Sci.* **293**, 1811 (2001).
- [61] P. Han and D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. C.* **112**, 6390 (2008).
- [62] K. Luo, T. Wei, C.W. Yi, S. Axnanda and D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 23517 (2005).
- [63] G. Hamm, C. Becker and C. R. Henry, *Nanotechnology* **17**, 1943 (2006).
- [64] D. Yuan, X. Gong and R. Wu, *Phys. Rev. B.* **75**, 085428 (2007).
- [65] D. Yuan, X. Gong and R. Wu, *Phys. Rev. B.* **78**, 035441 (2008).
- [66] V. Soto-Verdugo and H. Metiu, *Surf. Sci.* **601**, 5332 (2007).
- [67] A. Bruma, R. Ismail, L.O. Paz-Borbón, H. Arslan, G. Barcaro, A. Fortunelli, Z. Y. Lia, and R. L. Johnston, *Nanoscale* **5**, 646 (2013).
- [68] H.J. Gotsis, I. Rivalta, E. Sicilia and N. Russo, *Chem. Phys. Lett.* **468**, 162 (2009).
- [69] I. Atanasov and M. Hou, *Phys. Stat. Soli. C.* **7**, 2604 (2010).
- [70] R. Huang, Y.H. Wen, G.F. Shao, Z.Z. Zhu and S.G. Sun, *J. Phys. Chem. C.* **117**, 6896 (2013).
- [71] G.F. Shao, N.N. Tu, T.D. Liu, L.Y. Xu and Y.H. Wen, *Phys. E.* **70**, 11 (2015).

*"Tout ce qui ne s'exprime pas s'imprime.
Tout ce qui est imprimé cherche à
s'exprimer."*

Olivier Nunge



Modélisation théorique de la dynamique vibrationnelle dans les systèmes de surfaces ordonnées et désordonnées

Introduction

I.1 Equation du mouvement et matrice dynamique

I.2 Dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées et désordonnées

I.3 Méthode de raccordement

I.4 Formalisme général de la méthode utilisée

I.4.1 Principe de la méthode

I.4.2 Formulation du problème et matrice dynamique

I.4.3 Calcul des densités d'états vibrationnelles

Conclusion

Introduction

Dans le dictionnaire de l'Académie des Sciences, l'ordre est défini comme un arrangement ou une disposition régulière d'objets les uns par rapport aux autres. En physique, ces objets sont des atomes ou des molécules. De ce fait, le concept d'ordre dans la matière n'a émergé que lorsque celui d'atomes devenait incontournable. Assurément, il est bien évident que les propriétés d'une substance doivent être en relation non seulement avec la nature mais encore avec le mode d'assemblage des atomes qui la composent. Le plus souvent, un solide cristallin est limité par des surfaces qui sont en contact avec le vide ou un autre matériau.

Dans les cristaux solides, les atomes s'organisent dans un réseau périodique avec des propriétés de symétries. Si nous nous plaçons à une température 0 K, les atomes sont fixes d'un point de vue classique et disposés à leurs positions d'équilibre dans le réseau. De plus nous augmentons la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. Etant donné qu'un atome est relié aux autres par des forces électrostatiques qui agissent entre eux, les autres atomes se mettront eux aussi à vibrer ; ceci engendre ce que l'on appelle désormais la théorie dynamique des cristaux [1].

En physique, la dynamique des atomes du réseau est définie par une onde. Les propriétés de longueur d'onde de cette vibration sont quantifiées par des quasi-particules nommées les phonons. Le terme de phonon fut introduit par Yakov Frenkel dans son ouvrage « Wave mechanics », en 1932 [2]. Lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence ν cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie $h\nu$, où h étant la constante de Planck, ce paquet d'énergie est quantifié. Le cristal est alors réputé échanger des phonons lorsqu'il perd ou gagne de l'énergie. Par conséquent les phonons peuvent être considérés comme imperfection puisqu'ils perturbent la périodicité du réseau cristallin [1].

Dans ce présent chapitre, nous évoquons succinctement quelques notions de bases de la dynamique vibrationnelles dans les solides cristallins. La méthode de raccordement, que nous allons utiliser dans notre travail, pour la détermination des états de phonon de surface ainsi que des densités d'état vibrationnelles correspondant dans les systèmes de surfaces alliages ordonnées, est exposée en détails.

I.1 Equation du mouvement et matrice dynamique

Etant donné, dans un matériau les atomes se placent, en général, sur un réseau cristallin infini. Ce dernier peut être considéré comme une succession infinie de cellules identiques contenant un nombre irréductible d'atomes. Dès le début du 20^{ème} siècle Born et Von Karman entreprirent de décrire les vibrations atomiques à partir de deux éléments à savoir ; la structure cristallographique du matériau et les potentiels ou forces entre atomes [1].

En outre, Born et Von Kermân ont formulé la théorie de la dynamique vibrationnelle des réseaux cristallins en termes de conditions aux limites périodiques permettant, par simple translation d'un cristal fini de N atomes, de modéliser la dynamique vibrationnelle d'un cristal infini [3].

Considérons une cellule de N atomes et appliquons-y les conditions aux limites périodiques de Born et Von Karman [3]. Ceci nous permet de modéliser la dynamique vibrationnelle d'un cristal infini, la cellule considérée serait excitée par un mode vibrationnel de fréquence angulaire ω .

Du fait qu'un milieu cristallin est constitué d'un ensemble d'atomes. Ces derniers, organisés suivant un ordre défini, engendré par la répétition périodique dans l'espace des atomes constituants (de même nature ou de natures différentes) suivant les trois directions de l'espace.

Ce groupement d'atomes permettra, par translations d'engendrer la structure cristalline complète. Soit \vec{a}_x , \vec{a}_y et \vec{a}_z les trois vecteurs de base définissant la maille élémentaire du système considéré (**Fig. I.1**). Dans ces considérations, un atome est localisé par un vecteur position donné par :

$$\vec{r}(n, s, m) = n \vec{a}_x + s \vec{a}_y + m \vec{a}_z \quad (\text{I.1})$$

Les quantités n, s, et m sont des entiers naturels qui peuvent être positifs, négatifs ou nuls.

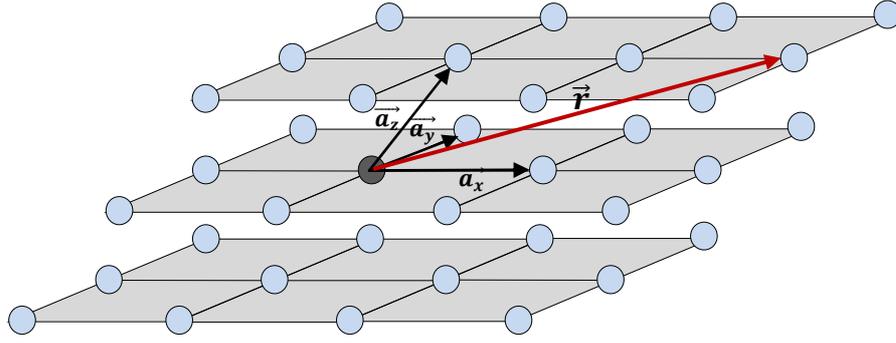


Fig. I.1 : Représentation schématique du vecteur position d'un atome du réseau cristallin.

Sous l'action de l'agitation thermique, les atomes ne restent pas sur une position fixe dans un solide, ils subissent des fluctuations autour de leurs positions d'équilibre. Désignons par $\vec{u}(\ell, t)$, le déplacement atomique, induit sous l'effet thermique d'un atome ℓ par rapport à sa position d'équilibre. Dans le cadre de l'approximation harmonique, l'équation du mouvement de l'atome ℓ est donnée par l'expression suivante [4,5] :

$$M_\ell \frac{d^2 \vec{u}_\alpha(\ell, t)}{dt^2} = - \sum_{\ell' \neq \ell} \sum_{\beta} \left(\frac{r_{\alpha} \cdot r_{\beta}}{r^2} \right) K(\ell, \ell') [\vec{u}_\beta(\ell, t) - \vec{u}_\beta(\ell', t)] \quad (\text{I.2})$$

dans laquelle α et β représentent les trois directions cartésiennes $x, y, \text{ et } z$, M_ℓ la masse de l'atome localisé au site ℓ , $\vec{u}_\alpha(\ell, t)$ l'amplitude de vibration suivant la direction α , r_α et r_β sont, respectivement, les composantes cartésiennes selon les directions α et β du vecteur $\vec{r}(\ell, \ell')$ joignant les positions d'équilibres des atomes aux sites ℓ et ℓ' , r est le module du vecteur $\vec{r}(\ell, \ell')$ et $K(\ell, \ell')$ la constante de force de rappel entre les atomes des sites ℓ et ℓ' .

L'excitation d'un mode propre de fréquence angulaire ω , au sein du solide cristallin, donne lieu à des oscillations régulières qui peuvent être décrites par une équation ayant la forme suivante :

$$u_\alpha(\ell, t) = u_\alpha(\ell, \omega) \exp^{i\omega t} \quad (\text{I.3})$$

Où le terme $u_\alpha(\ell, \omega)$ désigne l'amplitude de vibration d'un atome localisé au site ℓ suivant la direction cartésienne α .

A l'aide de l'équation (I.3), on peut réécrire l'équation (I.2) de mouvement d'un atome au site ℓ sous la forme générale suivante [4] :

$$\omega^2 M_\ell u_\alpha(\ell, \omega) = \sum_{\ell' \neq \ell} \sum_{\beta} \left(\frac{r_{\alpha} \cdot r_{\beta}}{r^2} \right) K(\ell, \ell') [u_\beta(\ell, \omega) - u_\beta(\ell', \omega)] \quad (\text{I.4})$$

L'équation (I.4) peut être écrite pour les N atomes, formant la cellule considérée, selon les trois directions cartésiennes, on se retrouve alors avec un système à $3N$ équations de mouvements.

Un solide infini, qui est composé d'une répétition périodique dans l'espace de blocs d'un nombre infini de cellules élémentaires identiques à N atomes, présente l'avantage de la symétrie de translation qui, avec les conditions aux limites périodiques permet de réduire le champ des déplacements atomiques. En effet, du fait de la périodicité spatiale d'un réseau cristallin, deux atomes ℓ et ℓ' occupant deux sites équivalents du réseau effectuent, à une phase près les mêmes mouvements vibrationnels. Par conséquent, leurs amplitudes de vibration vérifient à chaque instant t , la relation suivante :

$$\vec{u}(\ell', \omega) = \vec{u}(\ell, \omega) \cdot \exp^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell, \ell')} \quad (\text{I.5})$$

Où \vec{q} étant un vecteur d'onde du réseau réciproque du cristal et $\vec{r}(\ell, \ell')$ le vecteur joignant la position d'équilibre de l'atome au site ℓ à celle de l'atome au site ℓ' .

La relation (I.5) permet alors de réduire le système d'équations (I.4) à un système de 3 équations homogènes à 3 inconnues qu'on peut réécrire sous la forme matricielle suivante :

$$[\omega^2 \mathbf{I} - D(\vec{q})] |u\rangle = 0 \quad (\text{I.6})$$

Ici, nous définissons une quantité importante dans la dynamique de réseau, à savoir la matrice dynamique dénoté $D(\vec{q})$ de rang 3 pour chaque donnée du vecteur d'onde \vec{q} , dont les éléments dépendent généralement des constantes de force entre les différents atomes ; \mathbf{I} est une matrice identité de rang 3, et $|u\rangle$ étant le vecteur propre de déplacement atomique à 3 composantes.

Pour que le système d'équations matriciels (I.6) ait des solutions non triviales en ω^2 , il faut que :

$$\det[\omega^2 \mathbf{I} - D(\vec{q})] = 0 \quad (\text{I.7})$$

En conséquence, grâce à cette condition de compatibilité qui fournit une équation algébrique en ω^2 , on peut déterminer pour chaque vecteur d'onde \vec{q} de la première zone de Brillouin les différents modes de vibration dans le système considéré. Ces derniers sont caractérisés par l'ensemble des solutions $\omega_s > 0$, avec $s = 1, 2, \dots, 3N$.

I.2 Dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées et désordonnées

Il est à rappeler que les ondes élastiques ou vibrationnelles de surface ont fait l'objet d'un intérêt théorique et expérimental considérable, depuis la fin du 19^{ème} siècle. Les premières études remontent à 1887 lorsque Lord Rayleigh discuta de la présence d'ondes localisées pouvant se propager dans des directions parallèles à la surface pour des milieux isotropes et élastiques [6].

Par la suite, grâce à l'avancement technologique et aux progrès scientifique, l'étude des phonons de surfaces ordonnées des structures cristallines a connu un essor important. Le formalisme rétroactif qu'on a décrit dans la section précédente, basé sur les conditions aux limites de Born et Von Kerman s'applique uniquement à des systèmes périodiques. Or, en ce qui concerne l'étude des modes vibrationnels de surface, l'absence de symétrie de translation dans la direction normale à la surface ne permet pas l'application du théorème de Bloch suivant cette direction, ce qui donne naissance à des modes de vibration supplémentaires apparaissant en surface qui n'existaient pas en volume.

Moyennant, l'existence d'une telle brisure de symétrie, suivant une direction donnée, rend difficile la résolution des systèmes d'équations des mouvements vibratoires d'un solide semi-infini. Inévitablement, il est donc nécessaire d'introduire de nouvelles formulations théoriques afin de résoudre la difficulté et de réaliser un couplage entre les équations du mouvement d'une couche atomique à une autre. Ces dernières accordent assurément la résolution des systèmes infinis d'équations, ou de limiter, dans une approximation valable, le nombre d'équations et le nombre d'inconnues [7].

I.3 Méthode de raccordement

Cette méthode a été introduite pour la première fois par Feuchtwang en 1967 [8], lors d'une étude de l'équilibre de la structure statique d'un réseau cristallin semi-infini dans l'approximation quasi-harmonique. Par la suite, elle a été reprise en 1987 par Szeftel et Khater dans deux articles [9,10] ; le premier étant un développement du formalisme mathématique utilisé et le second est une application direct aux surfaces $Ni(100)$ et $Ni(100) + c(2 \times 2)$. La méthode aurait donné ce nom parce que sa mise en œuvre nécessite que le cristal doit être divisé en trois régions ayant toutes la même périodicité le long de la surface : la région du volume, la région de la surface et la région intermédiaire.

En utilisant cette méthode, Khater et al. ont effectué de nombreux travaux ; leurs études ont été reliés à des systèmes réels traitant en modélisation théorique et numérique de nombreux phénomènes physiques à savoir : les phonons de surface, la diffusion et le transport thermique d'excitations magnétiques et vibrationnelles par des nano jonctions, ainsi que d'autres[11,12].

Dans ce qui suit le formalisme général décrivant le principe de la méthode de raccordement, sur laquelle est basé notre travail, est détaillé dans les paragraphes ci-dessous.

I.4 Formalisme générale de la méthode utilisée

I.4.1 Principe de la méthode

Pour traiter la dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées et calculer les états de phonons de surface, nous avons eu recours à la méthode analytique dite de raccordement afin de déterminer les courbes de dispersion des modes localisés et les spectres de résonance dans les systèmes perturbés ou désordonnés.

L'adaptation de cette méthode, à l'étude des états de phonons localisés au voisinage d'une surface limitant un solide semi-infini, consiste à décrire le mouvement de vibration des atomes du système semi-infini par un nombre fini d'équations [13], et cela en divisant l'espace du solide en trois régions (**Fig.I.2**).

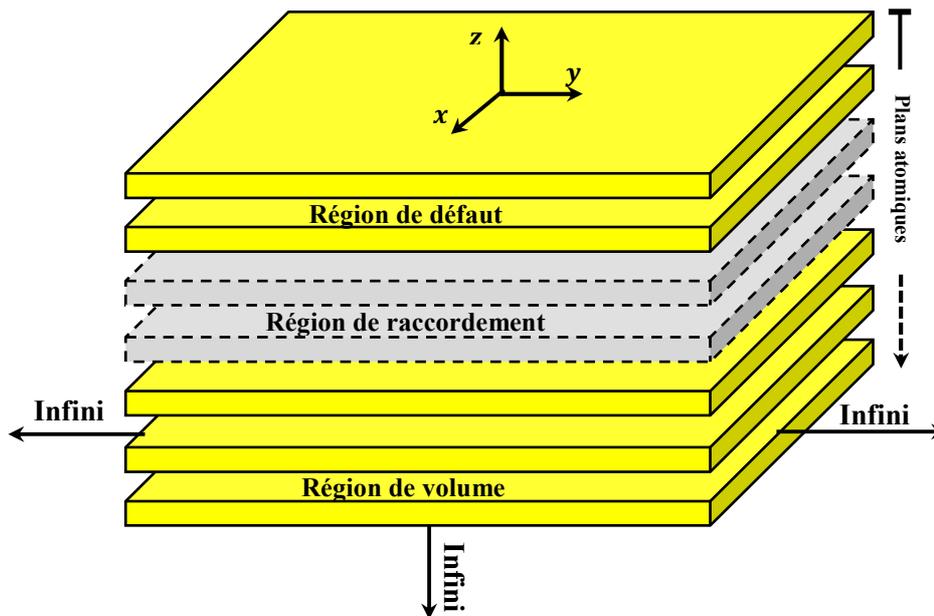


Fig. I.2 : Représentation schématique d'une surface métallique semi-infinie, selon le concept introduit par la méthode de raccordement ; visualisation des régions : de défaut, de raccordement et de volume.

i) La région de volume : elle comporte la partie du réseau où les atomes ne sont pas influencés par la présence des défauts, elle se trouve loin de la surface du solide de manière qu'elle soit hors de la portée de tous les effets de celle-ci. Cette région est singularisée par sa périodicité tridimensionnelle et elle nous permet le tracé des courbes de dispersion des états de phonons en volume.

ii) La région de défaut (perturbée) : Celle-ci renferme tout type de défauts, elle associe les premiers plans atomiques du système formant la surface qui limite le solide semi-infini. Cette région est généralement affectée par la relaxation et la reconstruction, d'où la perte de la périodicité de réseau. Elle permet d'obtenir la matrice dynamique du système perturbé, en écrivant les équations du mouvement des atomes appartenant à la région du défaut et celles des atomes de la région de raccordement. A l'avenant, elle possède des propriétés totalement différentes de celles du volume.

iii) La région de raccordement : C'est la région intermédiaire entre la région de volume et la région de défaut. Elle permet dans la modélisation théorique proposée de raccorder analytiquement les modes vibrationnels induits par la surface avec les modes évanescents qui sont intrinsèques et caractéristiques à la région du volume. Aussi bien qu'on obtient la matrice dite de raccordement du système étudié.

I.4.2 Formulation du problème et matrice dynamique

En toute considération, la rupture de symétrie suivant la direction normale à la surface, dès lors la relation pour les amplitudes de vibration des atomes dans la direction cartésienne α , entre d'une part, un atome ℓ appartenant à un plan p et d'autre part, un atome ℓ' appartenant à un autre plan $p' (> p)$, tous deux parallèles au plan de la surface mais se trouvant dans la zone de volume, vérifient la relation de coordination suivante :

$$u_{\alpha}(\ell', p', \omega) = u_{\alpha}(\ell, p, \omega) \cdot \zeta^{(p'-p)} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell, \ell')} \quad (\text{I.8})$$

Avec ζ est le facteur de phase inconnu, évalué dans la direction normale à la surface métallique, tel que $|\zeta| \leq 1$, \vec{q} étant un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin et α caractérise les trois directions cartésiennes x, y et z .

Excipant la relation (I.8), définie ci-dessus et l'incrustant dans les équations de mouvement (I.4), on parvient à avoir un système d'équations clos pour les vecteurs déplacements

$|u\rangle = |u_\alpha(\ell, \omega)\rangle$ des sites atomiques d'une maille élémentaire dans le volume ; ainsi donc, l'équation du mouvement s'innove analytiquement et s'écrit comme suit :

$$\omega^2 M_\ell u_\alpha(\ell, \omega) + \sum_{\ell \neq \ell'} \sum_{\beta} \left(\frac{r_{\alpha, \beta}}{r^2} \right) \cdot K(\ell, \ell') \cdot u_\beta(\ell, \omega) \cdot [\zeta^{(p'-p)} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell, \ell')} - 1] = 0 \quad (I.9)$$

La relation (I.9) peut être conçue sous la forme matricielle :

$$[\Omega^2 I - M_d(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)] = |0\rangle \quad (I.10)$$

Un tel système d'équations matriciels (I.10), dont lequel M_d désigne la matrice dynamique du système semi infini considéré, englobe un certain nombre de grandeurs physiques, explicitées comme suit :

- ✓ Les quantités φ_x et φ_y sont données en fonction de q_x et q_y , composantes du vecteur d'onde \vec{q} du réseau réciproque suivant les deux directions cartésiens x et y, respectivement,
- ✓ ζ est le facteur de phase inconnu, évalué dans la direction normale à la surface métallique.
- ✓ λ étant une quantité désignant le rapport des constantes de force de premiers et seconds voisins.
- ✓ $\Omega = \omega/\omega_0$ étant une fréquence normalisée donnée en fonction de la fréquence caractéristique ω_0 du volume donnée par $\omega_0^2 = K_1/M_\ell$ où K_1 est la constante de force entre premiers voisins en volume.
- ✓ I la matrice identité du système.

La condition de compatibilité de ce système matriciel donne accès, pour chaque couple (\vec{q}, Ω) , à une équation polynomiale en ζ dont les solutions physiques caractérisent les différents modes vibrationnels en volume suivant la direction normale à la surface métallique. Les solutions pour lesquelles $|\zeta| = 1$, sont des modes itinérants, tandis que celles qui vérifient la condition $|\zeta| < 1$, correspondent à des modes évanescents depuis la surface vers la zone de volume.

Pour aller plus loin dans la détermination des états de phonons localisés au voisinage d'une surface métallique plane sans défauts d'un solide semi infini ; nous devons calculer, en premier lieu, les modes évanescents et cela dans tout le domaine (\vec{q}, Ω) .

Dans la suite du travail, les équations de mouvements vibrationnels (I. 4), sont écrites pour des atomes appartenant aux sites représentatifs des trois régions définies auparavant dans le cadre de la méthode de raccordement. Ce qui conduit inconditionnellement à un système matriciel d'équations rectangulaires, $M_d(m \times m')$, caractérisé par un nombre d'équations m plus petit que le nombre de déplacements atomiques inconnus m' .

Dans ce cas présent, pour avoir un système homogène d'équations, il est immanquablement nécessaire de réduire le nombre de variables inconnues afin de pouvoir résoudre un tel système d'équations. Pour ce faire, évoquant pour chaque donnée (\vec{q}, Ω) les déplacements atomiques par des ondes évanescentes exprimées comme une combinaison linéaire sur les n modes vibrationnels issu de l'étude en volume suivant la direction normale à la surface métallique. Ces n modes correspondent aux n racines ζ satisfaisant la condition $|\zeta| < 1$. La relation ci-dessous fait état de ce raccordement :

$$u_\alpha(\ell, \omega) = \sum_{\nu=1}^n \zeta_\nu^{p-p_s} \cdot A(\alpha, \nu) \cdot R_\nu \quad (\text{I.11})$$

Dans laquelle :

- ✓ p est la troisième coordonnée de l'atome ℓ considéré, avec $p \geq p_s$ où p_s représente la troisième coordonnée du plan de surface.
- ✓ α parcourt les trois directions cartésiennes x, y et z.
- ✓ n étant le nombre de modes évanescents, déterminés dans l'étude en volume.
- ✓ R_ν est un vecteur unitaire qui caractérise le mode évanescent ν dans la base $\{R\}$.
- ✓ ζ_ν est le facteur de phase correspondant au mode évanescent ν de la matrice dynamique dans le volume.
- ✓ $A(\alpha, \nu)$ représente le poids pondéré associé à la contribution du ν -ème mode évanescent suivant la direction cartésienne α .

La connaissance simultanée des facteurs de phases ζ_ν caractérisant les modes évanescents, ainsi que les vecteurs propres correspondants, tous deux issus de l'étude dynamique en volume, nous permet de définir la matrice de raccordement qu'on notera par $M_R(m' \otimes m)$ assurée par le développement (I.11). Le produit des deux matrices $M_d(m \otimes m')$ et $M_R(m' \otimes m)$ nous conduit à une matrice carrée $M_S(m \otimes m)$ caractérisant un système d'équations homogène. Les solutions non triviales pour ce système d'équations, c'est-à-dire, la condition de compatibilité :

$$\det[\Omega^2 I - M_S(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)] = 0 \quad (\text{I.12})$$

En ce cas, les modes vibrationnels localisés au voisinage de la surface métallique considérée peuvent être déterminés. Ainsi, il est alors possible de calculer les courbes de dispersion, les densités spectrales et les densités d'états associées aux différents modes localisés au voisinage de cette surface.

I.4.3 Calcul des densités d'états vibrationnelles

La densité d'état, en anglais Density of states ou DOS, est une quantité de grande utilité en physique expérimentale, puisque elle est directement mesurable. Ainsi donc, de nombreuses propriétés physiques intéressantes induites par les excitations élastiques ou magnétiques, sont obtenues à travers un calcul de la densité d'état $D(\Omega)$ [14]. Dans la limite thermodynamique, $D(\Omega)$ est considérée comme étant une fonction continue permettant le calcul de toutes les quantités thermodynamiques à titre d'exemple l'énergie libre et ceci à partir de la fonction de partition dans l'approximation harmonique de la dynamique du réseau.

Pour calculer la densité d'état vibrationnelle au voisinage d'une surface métallique donnée en implémentant un formalisme basé essentiellement sur les fonctions de Green et la méthode de raccordement [15,16]. Pour cela il faut tout d'abord calculer la densité spectrale. Le moyen le plus direct pour avoir cette dernière, est de faire appel aux opérateurs de Green, qui peuvent être exprimés d'une manière très dense en les associant à la méthode de raccordement [17], cet opérateur est donné sous la forme suivante :

$$G(\Omega^2 + i\varepsilon, \varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda) = [(\Omega^2 + i\varepsilon)I - M_S(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)]^{-1} \quad (I.13)$$

La matrice des densités spectrales, pour un vecteur d'onde parallèle à la direction de la surface métallique est alors donnée par la relation suivante :

$$\rho_{(\alpha,\beta)}^{(\ell,\ell')}(\Omega, \varphi_x, \varphi_y) = 2\Omega \sum_m P_{\alpha m}^\ell \cdot P_{\beta m}^{\ell'*} \delta(\Omega^2 - \Omega_m^2) \quad (I.14)$$

Où ℓ et ℓ' représentent deux atomes différents, α et β deux différentes directions cartésiennes, et $P_{\alpha m}^\ell$ la composante α du vecteur déplacement de l'atome ℓ pour la branche d'énergie Ω_m .

La densité d'état qui correspond à la somme sur φ_x , et φ_y de la trace des matrices de densités spectrales peut alors s'écrire sous la forme générale suivante :

$$\begin{aligned}
 D(\Omega) &= \sum_{\varphi_x, \varphi_y} \sum_{\ell, \alpha} \rho_{(\alpha, \beta)}^{(\ell, \ell')}(\Omega, \varphi_x, \varphi_y) \\
 &= -\frac{2\Omega}{\pi} \sum_{\varphi_x, \varphi_y} \sum_{\ell, \alpha} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} [\text{Im} G_{\alpha\beta}^{\ell\ell}(\varphi_x, \varphi_y, \Omega^2 + i\varepsilon)]
 \end{aligned} \tag{I.15}$$

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord évoqué les notions de base de la dynamique vibrationnelle dans les solides cristallins. Puis, nous avons montré de quelle manière le théorème de Bloch est appliqué et comment les équations du mouvement et la matrice dynamique des systèmes périodiques sont obtenues, dans le cadre de l'approximation harmonique. Pour ce qui concerne la dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées et désordonnées, l'absence de symétrie de translation dans la direction normale à la surface ne permet pas l'application du théorème de Bloch suivant cette direction.

Par la suite, nous avons rappelé la méthode de raccordement que nous utiliserons dans notre travail, son formalisme général et son principe ont été donnés en détaille. En fin, nous avons donné le formalisme basé sur les fonctions de Green et la méthode de raccordement pour le calcul des densités d'états vibrationnelles.

Références

- [1] S. Andrieu and P. Müller, *Les surfaces solides: Concepts et méthodes*, EDP Sciences, (2005).
- [2] J. Frenkel, *Wave mechanics Advanced Generale theory*, OUP, (1934).
- [3] M. Born and T. Von Karman, *Z. Physik*, **13**, 297 (1912).
- [4] A. Maradudin and R. F. Wallis and L. Dobrzynski, *Handbook of Surfaces and Interfaces*, Vol. **3** Garland, New York (1980).
- [5] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, 4^{ème} Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2009).
- [6] L. Rayleigh, *Proc. Lond. Math. Soc.* **17**, 4 (1885).
- [7] G. I. Stegemann and F. Nizolli, *Surface Excitation*, ed. V. M. Agronovich and R. London, North Holland Amsterdam (1984)
- [8] T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev.* **155**, 731 (1967).
- [9] J. Szeftel and A. Khater, *J. Phys. C*, **20**, 4725 (1987).
- [10] J. Szeftel, A. Khater, F. Mila, S. d'Addato and N. Auby, *J. Phys. C* **21**, 2113 (1988).
- [11] M. Belhadi, A. Khater, O. Rafil, and J. Hardy, *Phys. Stat. Sol. b* **228**, 685 (2001).
- [12] A. Khater, R. Tigrine, and B. Bourahla, *Phys. Stat. Sol. b* **246**, 1614 (2009).
- [13] A. Khater, N. Auby and R. F. Wallis, *Physica. B.* **168**, 273 (1991).
- [14] E. J. Garboczi and M. F. Thorpe, *Phy. Rev. B.* **32**, 4513 (1985).
- [15] N.N. Chen and M. G. Cottam, *Phy. Rev. B* **44**, 7466 (1991).
- [16] H. Yildirim, A. Kara, S. Durukanoglu and T. S. Rahman, *Surf. Sci.* **600**, 484 (2006).
- [17] A. Virilouvet, H. Grimech, A. Khater, Y. Penneç, and K. Maschke, *J. Phys. Condens. Mat.* **8**, 7589 (1996).

*" Une personne qui n'a jamais commis
d'erreurs n'a jamais tenté d'innover "*

Albert Einstein



Propriétés thermodynamiques et modèles théoriques

Sommaire

Introduction

II.1 Grandeurs thermodynamiques

II.1.1 Fonction de partition des phonons

II.1.2 Énergie libre des phonons

II.1.3 Énergie interne des phonons

II.1.4 Entropie des phonons

II.2 Modèles théoriques de la chaleur spécifique des phonons

II.2.1 Loi de Dulong et petit

II.2.2 Modèle d'Einstein

II.2.3 Modèle de Debye

II.2.4 Comparaison des modèles

Conclusion

Introduction

Comme nous avons consacré le chapitre précédent aux propriétés physiques liées à la dynamique vibrationnelle des solides cristallins ainsi que les méthodes essentiellement utilisées dans la littérature scientifiques. Au cours de ce présent chapitre nous nous sommes principalement intéressés à la contribution des phonons dans le calcul de ses propriétés thermodynamiques.

Naturellement, dans un solide la conduction de l'énergie ne peut se réaliser que de deux manières : soit par voie électronique soit par vibrations atomiques, du fait que dans la matière cristallisée, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre ; les atomes étant liés entre eux, leurs vibrations sont couplées à celles de leurs voisins. Les vibrations du réseau peuvent être exprimées en résolvant les équations du mouvement pour les ondes élastiques, permettant d'introduire les notions de courbes de dispersion et les différents modes de vibration. En sus le quantum d'énergie de cette vibration est quantifié par des quasi-particules et l'unité d'énergie de vibration quantifiée est appelée communément «phonon» en analogie avec les photons et les autres excitations élémentaires telles que les magnons.

Le phonon est une notion de la mécanique quantique faisant appel au concept de dualité onde-corpuscule. Si l'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée, c'est qu'ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés des solides dont les propriétés thermiques telles que : la chaleur spécifique de vibration [1,2]; l'énergie libre de vibration [3,4]; l'énergie interne de vibration [1-3] et l'entropie de vibration [3-5]. Dans ce cas la théorie de vibration du réseau cristallin trouve son application à la contribution des phonons dans le calcul des propriétés thermodynamiques.

Par similitude aux photons excités thermiquement quantifiant l'énergie d'une onde électromagnétique et par correspondance à un oscillateur harmonique, un mode de vibration de fréquence ω_s occupé par n_s phonons quantifiant l'énergie de vibration élastique. Adonc la contribution à l'énergie totale d'un mode de vibration dont les valeurs permises ne peuvent avoir qu'un ensemble discret de valeurs, son expression est tellement simple et intuitivement plausible, elle est donnée par la relation suivante [6-8] :

$$E_{n_s} = \left(n_s + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s \quad (\text{II.1})$$

Où $\hbar = h/2\pi$, avec h la constante de Planck et n_s étant un nombre entier positif.

Moyennant, l'énergie de vibration totale d'un système est obtenue tout simplement en sommant la contribution de chaque mode individuel (\vec{q}, s) contient $n_s(\vec{q})$, le nombre d'occupation de phonons, est restreint aux valeurs $0, 1, 2, \dots$; alors l'énergie thermique peut être évaluée nûment à partir de la relation ci-dessus [6-8] :

$$E_{(\vec{q},s)} = \sum_{\vec{q},s} \left(n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) \quad (\text{II.2})$$

Soit encore :

$$E_{(\vec{q},s)} = \sum_{\vec{q},s} \left(\frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) + \sum_{\vec{k},s} n_s(\vec{q}) \hbar \omega_s(\vec{q}) \quad (\text{II.3})$$

Le premier terme de l'équation (II.3), représente un demi-quantum, est l'énergie de point zéro du mode, il apparait à la fois pour les phonons et les photons.

II.1 Grandeurs thermodynamiques

II.1.1 Fonction de partition des phonons

Demeurant dans la considération d'un oscillateur harmonique, l'énergie permise et quantifiée est donnée par la relation (II.2). En physique statistique nous définissons la fonction de partition Z afin de découpler les oscillateurs harmoniques, cette dernière étant le produit de fonction de partition de chaque mode. Pour un mode (\vec{q}, s) la fonction de partition s'écrit comme suite [9,10] :

$$Z = \sum_{n_s(q)} e^{-E_{(\vec{q},s)}/k_B T} \quad (\text{II.4})$$

Remplaçant l'expression de l'énergie totale (II.2) dans l'expression (II.4)

$$Z = \sum_{n_s(\vec{q})} \exp \left\{ - \sum_{n_s(\vec{q})} \frac{1}{k_B T} \left(n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) \right\} \quad (\text{II.5})$$

$$Z = \prod_{n_s(\vec{q})} \sum_{n_s(\vec{q})} \exp \left\{ - \frac{1}{k_B T} \left(n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) \right\} \quad (\text{II.6})$$

$$Z = \prod_{n_s(\vec{q})} z_{n_s(\vec{q})} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$$z_{n_s(\vec{q})} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \sum_{n_s(\vec{q})} e^{-\beta n_s(\vec{q}) \hbar \omega_s(\vec{q})} \quad (\text{II.8})$$

Le terme somme de l'équation (II.8) peut s'écrire comme une progression géométrique de raison $e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}$ et $\beta = 1/k_B T$.

Sachant que : $\sum X^n = \frac{1}{1-X}$

Ceci nous permet de calculer le terme somme de l'équation (II.8) et posant $x = \beta\hbar\omega$ ainsi donc :

$$Z_{n_s(\vec{q})} = \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^x} \tag{II.9}$$

$$Z_{n_s(\vec{q})} = \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^x} \cdot e^x \tag{II.10}$$

$$Z_{n_s(\vec{q})} = \frac{e^{\frac{x}{2}}}{e^x - 1} \tag{II.11}$$

On aura alors l'expression suivante, pour $Z_{n_s(\vec{q})}$, en explicitant x :

$$Z_{n_s(\vec{q})} = \frac{e^{\frac{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})} - 1} \tag{II.12}$$

La fonction de partition Z donnée par l'équation (II.7), pourra être réécrite alors sous la forme suivante :

$$Z = \prod_{n_s(\vec{q})} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})} - 1} \left(e^{\frac{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}{2}} \right) \tag{II.13}$$

Le premier terme de la relation (II.13) est le nombre de phonons présents à l'équilibre thermique à la température T . C'est ce que l'on appelle la fonction de distribution de Planck, en l'honneur de celui qui a quantifié pour la première fois l'énergie de rayonnement du corps noir. Adonc la population ou le nombre d'occupations des phonons est donnée par la formule de Planck [11].

$$n_s(\vec{q}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})} - 1} \tag{II.14}$$

La relation (II.14) est aussi connue sous le nom de distribution de Bose-Einstein.

II.1.2 Energie libre des phonons

La fonction de partition, obtenue par la théorie de la physique statistique développée par Boltzmann, permet le calcul, en principe, de toutes les grandeurs physiques d'un système en équilibre et toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent s'exprimer en fonction de Z . La grandeur qui joue un rôle important en physique statistique et en thermodynamique est l'énergie libre notée F , elle s'exprime simplement en fonction de la température et de la fonction de partition.

Nous admettrons, sans démonstration, que la relation entre l'énergie libre et la fonction de partition est particulièrement simple et s'écrit [10] :

$$F = -k_B T \ln Z \quad (\text{II. 15})$$

Substituant l'équation (II.13) dans (II.15), il vient :

$$F = -k_B T \ln \left(\prod_{n_s(\vec{q})} \frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \right) \quad (\text{II. 16})$$

$$F = -k_B T \sum_{n_s(\vec{q})} \ln \left(\frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \right) \quad (\text{II. 17})$$

Notons que :

$$\frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right)}$$

Alors :

$$F = -k_B T \sum_{n_s(\vec{q})} \ln \left(\frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right)} \right) \quad (\text{II. 18})$$

Soit :

$$F = k_B T \sum_{n_s(\vec{q})} \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \right) \quad (\text{II. 19})$$

Étant donné que la densité d'état est une quantité de grande utilité en physique, puisque elle est directement mesurable et dans la limite thermodynamique est considérée comme étant une fonction continue. Ainsi donc, de nombreuses propriétés thermodynamiques intéressantes sont obtenues. Une fois la densité d'état vibrationnelle est calculée, d'ailleurs, elle est la clé

pour la compréhension un tas de phénomènes, ce qui conduit facilement à déterminer les fonctions thermodynamiques du système. Particulièrement l'énergie libre donnée par la relation (II.19), dans l'approximation harmonique, elle est donnée par [12,13] :

$$F = k_B T \int_0^{\infty} \text{Ln} \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right) \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{II. 20})$$

Où le terme $\mathcal{N}(\omega)$ désigne la densité d'état vibrationnelle du système.

II.1.3 Énergie interne des phonons

Pour calculer la contribution des vibrations du réseau à l'énergie interne, appelée aussi énergie totale du système, désignée par U ou E ; considérons un volume ayant un nombre de particules constant, pour les niveaux d'énergie restant inchangé. Tout comme l'énergie libre, l'énergie interne peut être exprimée en fonction de Z (*fonction de partition*), l'énergie interne U est alors calculée comme suite [14] :

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z) \quad (\text{II. 21})$$

En substituant l'équation (II. 13) dans (II. 21), il vient :

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\prod_{n_s(\vec{q})} \frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \right) \quad (\text{II. 22}) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n_s(\vec{q})} \left(\ln \frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n_s(\vec{q})} \left(\ln \left(e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \right) - \ln \left(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right) \right) \\ &= \sum_{n_s(\vec{q})} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \right) + \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right) \right) \\ &= \sum_{n_s(\vec{q})} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} + \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right) \right) \\ &= \sum_{n_s(\vec{q})} \left(-\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2} + \frac{\hbar \omega_s(\vec{q}) e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \right) \\ &= \sum_{n_s(\vec{q})} \left(\frac{-\hbar \omega_s(\vec{q}) \left(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right) + 2 \hbar \omega_s(\vec{q}) e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}}{2 \left(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{n_s(\vec{q})} \left(\frac{-\hbar \omega_s(\vec{q}) e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} + \hbar \omega_s(\vec{q}) + 2\hbar \omega_s(\vec{q}) e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}}{2(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1)} \right) \\
 &= \sum_{n_s(\vec{q})} \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q}) e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} + \hbar \omega_s(\vec{q})}{2(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1)} \right) \\
 &= \sum_{n_s(\vec{q})} \left(\left(\frac{(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} + 1)}{(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1)} \right) \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \right) \\
 &= \sum_{n_s(\vec{q})} \left(\left(\frac{(e^{\frac{2\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} + 1)}{(e^{\frac{2\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} - 1)} \right) \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \right) \\
 &= \sum_{n_s(\vec{q})} \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2kT} \right)
 \end{aligned}$$

Au final, l'expression de l'énergie interne est donnée simplement par [15] :

$$U = k_B T \sum_{n_s(\vec{q})} \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2kT} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2kT} \right) \quad (\text{II. 23})$$

En tenant compte de la densité d'état vibrationnelle $\mathcal{N}(\omega)$, cela nous permet de passer de la somme à l'intégrale et l'énergie interne U se traduit sous la forme suivante [15] :

$$U = k_B T \int_0^{\infty} \left(\left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \right) \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{II. 24})$$

II.1.4 Entropie des phonons

Comme il a été déjà signalé au début de ce chapitre, notre principal but est l'application de la théorie vibrationnelle, et voir de ce fait la contribution des phonons, dans le calcul des propriétés thermodynamiques et ceci dans le cadre de l'approximation harmonique. Une fois que la densité d'état vibrationnelle est calculée ainsi que la fonction de partition Z , nous pouvons relier les grandeurs thermodynamiques du système à ces dernières.

On vient de voir que l'on peut déterminer, intuitivement, l'énergie libre et l'énergie interne de vibration d'un système donné à l'aide des relations (II.19) et (II.23), si l'on sait calculer la fonction de partition Z .

La relation liant l'énergie libre et l'énergie interne, nous permet d'introduire une nouvelle quantité importante en thermodynamique, à savoir l'entropie vibrationnelle S .

Cette nouvelle quantité pourra être défini comme étant une grandeur thermodynamique associée à un système de particules, caractérisant le désordre ou le degré de désorganisation de ce système. Elle a été introduite par Clausius en 1850 [10,16]. L'expression reliant l'énergie interne à l'énergie libre, et permettant la détermination de l'entropie vibrationnelle S est donnée ci-dessous [17,18] :

$$F = U - TS \quad (\text{II. 25})$$

A partir de l'équation (II.25) l'entropie serait exprimée ainsi :

$$S = \frac{U}{T} - \frac{F}{T} \quad (\text{II. 26})$$

Substituant les équations (II.19) et (II.24) dans (II.26), il vient :

$$S = k_B \sum_{n_s(\vec{q})} \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right) - k_B \sum_{n_s(\vec{q})} \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \right)$$

Soit, après simplification :

$$S = k_B \sum_{n_s(\vec{q})} \left\{ \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \right) \right\} \quad (\text{II. 27})$$

En thermodynamique statistique, l'expression (II.27) de l'entropie trouvée est aussi appelée l'entropie statistique. Boltzmann donna la signification statistique de l'entropie, qui est la mesure du désordre présent dans le système par une loi statistique qui coïncide avec l'entropie thermodynamique classique. L'existence de l'entropie est un axiome, à cause du grand nombre de particules nous la considérons comme continue. À la limite thermodynamique en introduisant la densité d'états vibrationnelle $\mathcal{N}(\omega)$, l'entropie vibrationnelle est donnée sous la forme [13, 19-20] :

$$S = k_B \int_0^{\infty} \left\{ \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right) \right\} \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{II. 28})$$

II.1.5 Chaleur spécifique des phonons

La chaleur spécifique est une autre propriété importante d'un matériau. Rappelant que dans un solide, la conduction de l'énergie est exprimée essentiellement sous deux formes : soit par voie électronique soit par vibrations atomiques. Dans notre cas, nous ne considérons que la contribution des phonons (vibration atomique).

Entre autre, le transfert de chaleur par le réseau (phonons) est sensible à la capacité de stockage de la chaleur par les phonons du réseau. Cette notion de stockage est couramment associée à la chaleur spécifique à volume constant, notée C_V . Intuitivement, la chaleur spécifique rend compte de la capacité d'un matériau à stocker la chaleur par rapport à sa masse.

D'un point de vue expérimental, il s'agit de la chaleur spécifique à pression constante, qui est déterminée dans les solides. Cependant elle diffère peu de la chaleur spécifique à volume constant dans l'approche harmonique. Dans la suite, nous nous intéresserons à la chaleur spécifique à volume constant, car c'est la grandeur la plus fondamentale pour les solides. Elle est définie par l'expression suivante [21] :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (\text{II. 29})$$

La chaleur spécifique vibrationnelle fait intervenir dans sa définition, la variation de la densité d'énergie associée aux vibrations du réseau en fonction de la température. L'énergie totale d'un système correspond à l'ensemble des contributions des particules présentes au sein du système.

Dérivant alors l'énergie totale, donnée précédemment dans l'équation (II. 2), par rapport à la température T , il vient :

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \sum_{\vec{q},s} \left(n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) \right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\vec{q},s} n_s(\vec{q}) \hbar \omega_s(\vec{q}) \\ &= \sum_{\vec{q},s} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \hbar \omega_s(\vec{q}) \sum_{\vec{q},s} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1)} \right) \\
 &= \hbar \omega_s(\vec{q}) \sum_{\vec{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T^2} \left(\frac{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}}{(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1) (e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1)} \right) \\
 &= \hbar \omega_s(\vec{q}) \sum_{\vec{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T^2} \left(\frac{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} \cdot e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \cdot e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1) \cdot e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \cdot (e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1) \cdot e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}} \right) \\
 &= \hbar \omega_s(\vec{q}) \sum_{\vec{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T^2} \left(\frac{1}{(e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}) (e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}})} \right) \\
 &= \hbar \omega_s(\vec{q}) \sum_{\vec{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T^2} \left(\frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}\right) \cdot 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}\right)} \right) \\
 &= \hbar \omega_s(\vec{q}) \sum_{\vec{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T^2} \left(\frac{1}{4 \sinh^2\left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T}\right)} \right) \\
 &= \sum_{\vec{q},s} \frac{\hbar^2 \omega_s(\vec{q})^2 k_B}{4 k_B^2 T^2} \left(\frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T}\right)} \right) \\
 &= k_B \sum_{\vec{q},s} \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right)^2 \left(\frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T}\right)} \right) \tag{II.30}
 \end{aligned}$$

Cette expression de la chaleur spécifique contient, implicitement, la relation de dispersion des phonons. Faisant intervenir la densité des états vibrationnels $\mathcal{N}(\omega)$ calculée par la dynamique de réseau, dès lors que nous avons les états propres des modes de vibrations, la sommation discrète sur l'ensemble des vecteurs d'onde peut être remplacée par une forme d'intégrale. La chaleur spécifique devient [3,5] :

$$C_V = k_B \int_0^\infty \left\{ \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \left(\frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right)} \right) \right\} \mathcal{N}(\omega) d\omega \tag{II.31}$$

La chaleur spécifique (II.31) dépend de manière explicite du spectre de fréquences des modes de vibration et de la température T . Certaines caractéristiques générales de cette grandeur physique découlent des cas limites. Afin de comprendre le comportement de la capacité de

chaleur spécifique à haute et à basse températures, plusieurs modèles théoriques ont été adaptés. Nous allons dans ce qui suit décrire ces modèles.

II.2 Modèles théoriques de la chaleur spécifique des phonons

II.2.1 Loi de Dulong et Petit

À la deuxième décennie du 19^e siècle, Pierre-Louis Dulong et Alexis-Thérèse Petit ont découvert expérimentalement que la chaleur spécifique des cristaux monoatomiques, à la température ambiante était, pour une mole de matière, généralement très proche de constante indépendante de la température T [22].

Ce comportement, attribué aux vibrations du réseau, est connue sous le nom la loi Dulong-Petit. Plus tard, Ludwig Boltzmann, en 1871, a reproduit les résultats de Dulong et Petit quantitativement en termes de principe d'équipartition de l'énergie. Boltzmann avait imaginé que les atomes sont liés aux nœuds d'un réseau et soumis à des forces de rappel dérivant d'une énergie potentielle, dont le minimum définit la position d'équilibre.

Le principe d'équipartition de l'énergie énonce que chaque degré de liberté quadratique indépendant donne une contribution $\frac{1}{2} k_B T$ à l'énergie interne (en physique classique). Pour un solide, contenant N atomes et 6 degrés de libertés quadratiques (3 impulsions, 3 positions), l'énergie moyenne vaut :

$$U = 6N \left(\frac{1}{2} k_B T \right) = 3Nk_B T \quad (\text{II. 32})$$

Pour une mole d'atomes on retrouve :

$$U = 3N_A k_B T$$

N_A étant le nombre d'Avogadro qui vaut :

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

En utilisant les équations (II. 31) on retrouve :

$$C_V = 3N_A k_B = 3R \quad (\text{II. 33})$$

Où R constitue la constante des gaz parfaits qui vaut :

$$R = 8,314 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{)}$$

L'expression (II.33) est une des lois célèbres de la physique, formulée par Dulong et Petit vers 1820 ; peu importe la nature du cristal, les éléments qui le composent sa chaleur spécifique est trois fois la constante des gaz parfaits. Comme nous l'avons déjà signalé, l'explication de ce phénomène a été donnée dans les années 1860 par Boltzmann et était un des grands succès de la physique statistique.

D'après ce résultat, la chaleur spécifique est complètement indépendante de la masse atomique M et de la constante de rappel. Notons aussi qu'elle est même indépendante de la température T . Cependant, des mesures ultérieures réalisées, ont montré que certains corps très durs, comme le diamant, avaient une chaleur spécifique inférieure à $3R$ à température ambiante.

De plus, en étendant le domaine des mesures aux basses températures, il a été observé que les chaleurs spécifiques mesurées de l'Argon solide, du Krypton et du Xénon décroissent en dessous de la valeur de Dulong et Petit, tendant vers zéro à température nulle [7,23] ; adonc C_V évoluait significativement avec la température T .

Par ailleurs, à haute température, la chaleur spécifique par mole est bien proche de la valeur constante $3R$. À basse température, néanmoins, elle tend vers zéro ; dans le cas des isolants, l'évolution à basse température est proportionnelle à T^3 .

D'un point de vue historique, l'interprétation du comportement de la chaleur spécifique, en fonction de la température T , s'est faite en plusieurs étapes. Théoriquement, il existe deux principaux modèles de prévision de la capacité calorifique des cristaux, le modèle d'Einstein en 1907 et le modèle de Debye en 1912, chacun faisant des hypothèses sur la densité de modes des phonons.

II.2.2 Modèle d'Einstein

Le modèle d'Einstein, donné en 1907, a été le premier modèle à tenir compte de la nature quantique des vibrations dans le calcul des propriétés thermodynamiques du réseau d'atomes. Mais comme on le verra par la suite, dans les calculs, même s'il permet de reproduire le comportement de la capacité calorifique à haute température et de comprendre qualitativement pourquoi elle décroît à basse température, il ne décrit pas le comportement en loi de puissance T^3 observé à basse température.

Dans ce modèle, le solide est vu comme $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants de même fréquence, notée ω_E . C'est-à-dire que chaque atome oscille autour de sa position d'équilibre [24, 25].

La mécanique quantique permet de montrer que les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique sont quantifiés, c'est-à-dire que les énergies de chaque mode normal de vibration ne peuvent prendre que des valeurs discrètes, qui sont données simplement par la relation suivante :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_E \quad (\text{II. 34})$$

n représente le nombre d'occupation des phonons, il est donné par la statistique de Bose-Einstein (la relation (II.14)).

En se basant sur l'équation (II.4), la fonction de partition d'un oscillateur harmonique quantique peut s'écrire comme suite :

$$Z = \sum_n e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_E} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue.

Comme il y a un seul état par niveau d'énergie la somme dans cette expression devient :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar\omega_E - \beta \frac{1}{2} \hbar\omega_E} \\ &= e^{-\beta \frac{1}{2} \hbar\omega_E} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar\omega_E} \end{aligned} \quad (\text{II. 35})$$

Le terme somme de cette équation, correspond à celui d'une progression géométrique de raison $e^{-\beta \hbar\omega_E}$. L'équation peut être alors réécrite sous la forme :

$$Z = e^{-\beta \frac{1}{2} \hbar\omega_E} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar\omega_E}} \quad (\text{II. 36})$$

Maintenant que nous disposons de la fonction de partition, nous pouvons calculer docilement toutes les grandeurs thermodynamiques, en particulier, l'énergie interne d'un oscillateur harmonique quantique, et ceci en se servant de l'équation (II.21). Pour lors, celle-ci aurait la forme ci-dessous, est égale au nombre d'oscillateurs multiplié par l'énergie d'un seul oscillateur.

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z) \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_E}}\right) \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{\beta\hbar\omega_E}{2} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_E}) \right] \\
 &= \frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E \cdot e^{-\beta\hbar\omega_E}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_E}} \\
 &= \frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1} \\
 &= \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1} \right] \hbar\omega_E \tag{II.37}
 \end{aligned}$$

On remarque dans l'expression retrouvée, qu'à la limite lorsque la température tend vers zéro, autrement dit, β tend vers l'infini, l'énergie interne aura la valeur $\frac{\hbar\omega_E}{2}$. Cette énergie correspond à l'énergie de point zéro. Pour ne pas violer le principe d'incertitude d'Heisenberg (*À 0 K, l'ensemble des oscillateurs sont dans un même état ($n=0$). Si l'ensemble des états des atomes étaient au repos, leur position et leur vitesse seraient bien déterminées ce qui serait en contradiction avec le principe d'incertitude d'Heisenberg*) on ne tient pas compte de l'énergie de point zéro. Ce qui donne :

$$E = \frac{\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1}$$

L'énergie interne du système, ayant $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants de même fréquence ω_E , est alors :

$$U = 3N \frac{\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1} \tag{II.38}$$

Comme il a été indiqué plus haut, dans la section 2.5, que la chaleur spécifique fait intervenir dans sa définition, la variation de la densité d'énergie associée aux vibrations du réseau en fonction de la température. Ceci, partant de l'équation (II.29), et en utilisant l'expression de l'énergie interne, retrouvée dans la relation (II.38) pour une mole d'atomes, autrement dit N_A oscillateurs indépendants, on peut déterminer l'expression de la chaleur spécifique correspondant comme suit :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(3N_A \frac{\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1} \right)$$

$$= 3N_A \hbar\omega_E \cdot \frac{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T^2} \cdot e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

Soit :

$$C_v = 3N_A k_B \frac{\hbar\omega_E^2}{k_B T} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (\text{II. 39})$$

On trouve souvent plus pratique de définir le rapport $\frac{\hbar\omega_E}{k_B}$, comme étant une température, appelée température d'Einstein, notée θ_E . L'expression de la chaleur spécifique, retrouvée précédemment, devient alors :

$$C_v(T) = 3N_A k_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2} \quad (\text{II. 40})$$

Notée bien, que le modèle d'Einstein, explique mieux le comportement de la chaleur spécifique à haute température que le modèle classique, comme nous allons le voir dans la suite, mais néanmoins, le modèle présente des insuffisances à basse températures. C'est Debye qui propose un modèle, en 1912, pour enlever ces insuffisances.

II.2.3 Modèle de Debye

Nous avons vu que, dans la matière cristallisée, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre. Etant donné que ces atomes sont liés entre eux, leurs vibrations sont couplées à celles de leurs voisins, autrement dit, ces atomes peuvent se déplacer de façon collective, dans des modes de vibration indépendants, chacun est caractérisé par une valeur du vecteur d'onde \vec{q} . En mécanique quantique les atomes vibrants sont des oscillateurs harmoniques quantiques.

En 1912, Debye a repris l'étude faite par Einstein. Il a obtenu, comme nous allons le voir, une relation plus représentative et plus proche de la réalité, donc plus satisfaisante. Dans son modèle, il s'est basé aussi sur le fait que les atomes vibrants sont des oscillateurs harmoniques

quantiques, mais chacun vibre avec toutes les pulsations possibles contrairement au modèle d'Einstein [24, 26].

L'approximation de Debye consiste à remplacer toutes les branches du spectre de vibration (même les branches optiques s'il y en a) par trois branches ayant la même loi de dispersion linéaire, valable au voisinage du centre de la première zone de Brillouin (voir **Fig. II. 1**) [26], soit :

$$\omega = v q \tag{II. 41}$$

Où v correspond à la vitesse du son dans le cristal, dans l'approximation classique des milieux continus

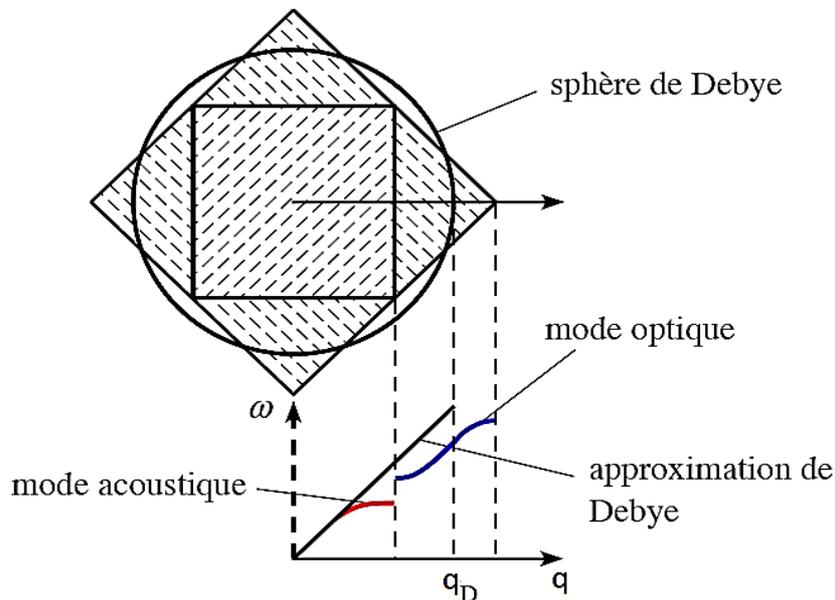


Fig. II.1 : Schéma montrant l'approximation de Debye considérant les branches du spectre de vibration ayant une loi de dispersion linéaire [7].

Dans le modèle de Debye, la zone de Brillouin est supposée avoir la forme simple d'une sphère de rayon q_D . Il est naturel d'introduire une fréquence de Debye ω_D dite fréquence de coupure maximale qui correspond au rayon maximum ; et une température de Debye Θ_D données, respectivement, par [26-28] :

$$\omega_D = v q_D \tag{II. 42}$$

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v q_D}{k_B} \tag{II. 43}$$

A l'aide de ces hypothèses ; et après calcul de l'énergie totale et de la densité de modes des phonons de Debye (voir annexe pour le détail des calculs.) ; la chaleur spécifique à toute température dépend d'un seul paramètre empirique et caractéristique du cristal, qui est la température de Debye, telle est donnée par :

$$C_V(T) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{avec } x = \frac{\theta_D}{T} \quad (\text{II.44})$$

Cette expression de la chaleur spécifique montre une dépendance forte par rapport à la température avec une puissance cubique.

II.2.4 Comparaison des modèles

À partir des expressions de la chaleur spécifique (II.40) et (II.44) fournies par le modèle d'Einstein et celui de Debye respectivement, il est intéressant de calculer leurs limites à haute température et à basse température, afin d'effectuer une comparaison et voir l'accord des modèles avec la variation expérimentale de la chaleur spécifique.

Limite à haute température :

- Pour $T \gg \theta_E$, l'expression (II.40) est simplifiée en :

$$C_V \simeq 3Nk_B$$

- Pour $T \gg \theta_D$, l'expression (II.44) est simplifiée en :

$$C_V \simeq 3Nk_B$$

Ces deux résultats remarquables indiquent l'accord des deux modèles (à des hautes températures) avec la loi classique de Dulong et Petit, donnée en (1819), qui est assez bien vérifiée par l'expérience, sauf quand l'anharmonicité des vibrations est présente, là il serait intéressant d'ajouter la contribution des électrons à cette chaleur spécifique.

Limite à basse température :

- Pour $T \ll \theta_E$, l'expression (II.40) est simplifiée en :

$$C_V \simeq 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)$$

Cette expression tend vers zéro avec T de façon exponentielle, car c'est ce terme qui domine la dépendance en T . Ce résultat n'est pas en accord avec les mesures expérimentales de la chaleur spécifique qui révèle une variation en T^3 de celle-ci.

- Pour $T \ll \Theta_D$, l'expression (II.44) est simplifiée en :

$$C_V \approx \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = 234 N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

Ce résultat montre une dépendance forte de la chaleur spécifique en fonction de la température. Le comportement, en T^3 , fournit par cette expression, est en très bon accord avec les mesures expérimentales de la chaleur spécifique qui révèle un même comportement à basses températures [7].

Conformément aux cas limites, détaillés plus haut, la figure (II.2) ci-dessous illustre la chaleur spécifique mesurée du silicium en fonction de la température. Le modèle de Debye, montre des faiblesses pour évaluer la chaleur spécifique au-dessus de 800 K, tandis que, le modèle d'Einstein décrit mieux l'évolution de la chaleur spécifique à très hautes températures, supérieures à 800 K. Elle tend à approcher la valeur classique de $3R$, prédite par la loi de Dulong et Petit.

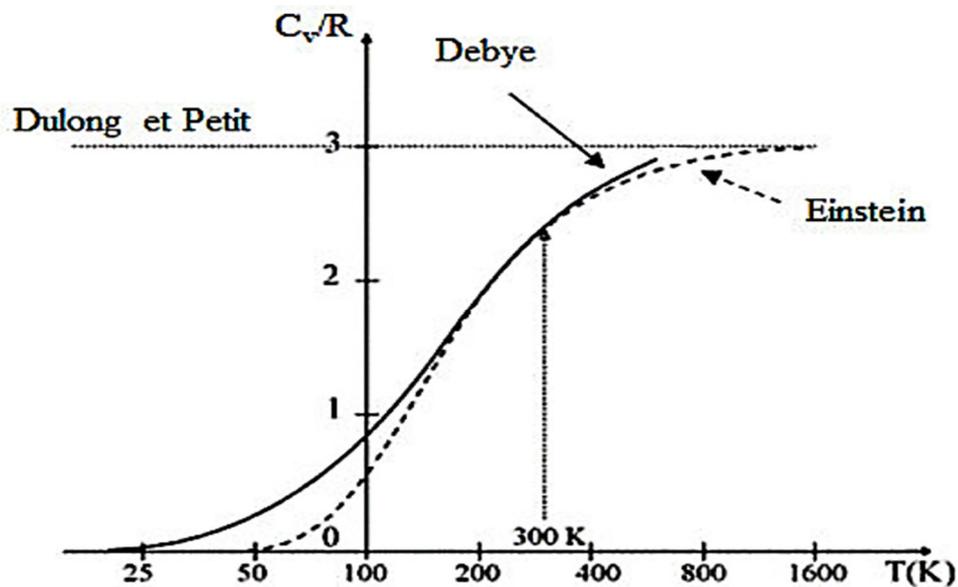


Fig. II.2 : Evolution de la chaleur spécifique du silicium en fonction de la température, avec le modèle d'Einstein (ligne en pointillée) avec la limite de Dulong et Petit et le modèle de Debye (ligne en trait plein). Le modèle d'Einstein reproduit bien la limite défini par Dulong et Petit [29].

En comparant l'évolution de la chaleur spécifique dans la gamme des températures allant de 200 K à 400 K donnée par les deux modèles, en retrouvant la même valeur à 300 K. Par ailleurs, il est néanmoins important de souligner que la chaleur spécifique doit tendre vers zéro lorsque la température s'approche de zéro. Le modèle de Debye est donc considéré comme plus valable aux basses températures.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'application de la théorie vibrationnelle du réseau cristallin pour le calcul de propriétés thermodynamiques, à savoir l'énergie libre et l'énergie interne de vibration, l'entropie vibrationnelle et la chaleur spécifique. Les statistiques de Bose-Einstein ont été utilisées car les phonons sont des quasi-particules de type boson. Principalement, nous avons évoqué les différents modèles théoriques, utilisés dans la littérature scientifiques, dans le calcul de la chaleur spécifique, à savoir la loi du Dulong et Petit, le modèle d'Einstein et le modèle de Debye. Une comparaison a été faite, vers la fin, dans le but de voir les limites de chaque modèle proposé.

Le modèle d'Einstein a été le premier modèle à tenir compte de la nature quantique des vibrations dans le calcul des propriétés thermodynamiques du réseau d'atomes. Il décrit mieux l'évolution de la chaleur spécifique aux hautes températures. Par contre les résultats, donnés par ce modèle pour des basses températures, ne semblent pas être en accord avec les mesures expérimentales de la chaleur spécifique qui révèle un comportement en T^3 de celle-ci. Quant au modèle de Debye, il donne des résultats assez satisfaisant avec l'expérimental, à basses températures. Reste à signaler que les deux modèles donnent des résultats assez proches aux températures ambiantes.

Par ailleurs, même si nous avons pris en compte la nature quantique des vibrations dans le calcul des propriétés thermodynamiques du réseau, il reste néanmoins des problèmes fondamentaux que nous n'avons pas abordés ; notamment l'effet existentiel des termes anharmoniques qui ont été négligés, en se basant sur l'approximation harmonique, ainsi que la contribution des électrons à la chaleur spécifique que nous n'avons pas pris en considération dans le calcul de ces propriétés.

Références

- [1] A. Kara, S. Durukanoglu and T.S. Rahman, *phy. Rev. B.* **53**, 15489 (1996).
- [2] S. Iikubo, H. Ohtani and M. Hasebe, *Material. Transaction.* **51**, 574 (2010).
- [3] H.L. Yu , G.W. Yang , Y. Xiao , X.H. Yan , Y.L. Mao , Y.R. Yang and Y. Zhang, *Chem. Phys. Letts.* **417**, 272 (2006).
- [4] I. Atanasov and M. Hou, *Phys. Stat. Sol. C.* **7**, 2604 (2010).
- [5] W. Fei, A. Kara and T.S. Rahman, *phy. Rev. B.* **61**, 16105 (2000).
- [6] C. Kittel, *Physique de l'État solide*, 7e Éd. Dunod, Paris (1998).
- [7] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Physique des solides*, EDP. Sciences, Paris (2002).
- [8] H.T. Diep, *Physique de la Matière Condensée*, Dunod, Paris(2003).
- [9] C. Ngô, H. Ngô, *Physique statistique*, 3e Éd. Dunod, Paris (2007).
- [10] S. Vauclair, *Eléments de physique statistique*, interEditions, Paris (1993).
- [11] T.S. Rahman, J.D. Spangler and A. Al-Rawi, *J. Phys. Condens. Matter.* **14**, 5903 (2002).
- [12] H.Yildirim, A. Kara and T.S. Rahman, *J. Phys. Condens. Matter.* **21**, 084220 (14pp) (2009).
- [13] S. Durukanoglu, A. Kara and T.S. Rahman, *Phy. Rev. B.* **67**, 235405 (2003).
- [14] T.S. Chen,G.P. Alldredge and F.W. De Wette, *Surf. Sci.* **62**, 675 (1977).
- [15] H. Yildirim, A. Kara, S. Durukanoglu and T. S Rahman, *Surf. Sci.* **600**, 484 (2006).
- [16] J. Hertz, *J. Phys. IV France.* **122**, 3 (2004)
- [17] L. Dobrzynski and J. Friedel, *Surf. Sci.***12**, 469 (1968).
- [18] F. X. Timmes and F. D. Swesty, *The Astroph. J. Supplement Series.* **126**, 501 (2000).
- [19] A. Kara and T. S. Rahman, *Surf. Sci. Reports.* **56**, 159 (2005).
- [20] S. Durukanoglu, A. Kara and T.S. Rahman, *Phy. Rev. B.* **55**, 13894 (1997).
- [21] A. A. Maradudin and R. F. Wallis, *Phy. Rev.***148**, 945 (1966).
- [22] V.A. Khodel, J.W. Clark, V.R. Shaginyan and M.V. Zverev, *JETP Letters.* **92**, 532 (2010).
- [23] M. L. Klein, G. K. Horton and J. L. Feldman, *Phy. Rev.***184**, 968 (1969).
- [24] A. Van de Walle and G. Ceder, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 11 (2002).
- [25] A. Einstein, *Annalen der Physik.* **22**, 180 (1907).
- [26] P. Debye, *Annalen der Physik.* **39**, 789 (1912).
- [27] J.P. Poirier, *Introduction to the physics of the earth's interior*, Edition 2, Cambridge University Press, (2000).
- [28] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments I, Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1982).
- [29] P. F. Lory, *Dynamique de réseau et conductivité thermique dans les alliages métalliques complexes*, thèse doctorat. Université Grenoble Alpes (2015).

*La folie, c'est se comporter de la même
manière et s'attendre à un résultat
différent."*

Albert Einstein



Dynamique vibrationnelle et propriétés thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd

Introduction

Partie I : Dynamique vibrationnelle du système de surface alliage métallique ordonnée

III.1 Description du système de surface alliage étudié

III.2 Principe et détails des calculs

III.2.1 Dynamique vibrationnelle des atomes d'Or en volume

III.2.2 Système de surface propre Au(110)

III.2.3 Système de surface alliage ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Etats localisés

III.3.2 Densités d'états vibrationnelles

Partie II : Propriétés thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonnée

III.4 Fonctions thermodynamiques d'un système

III.5 Excès en surface d'une fonction thermodynamique

III.6 Résultats et discussion

III.6.1 Energie interne de vibration

III.6.2 Energie libre de vibration

III.6.3 Entropie de vibration

III.6.4 Chaleur spécifique de vibration

III.6.5 Excès thermodynamique

Conclusion

Introduction

Au cours de ces dernières années, Il y a eu un intérêt considérable pour les études théoriques et expérimentales portant sur la stabilité et la dynamique vibrationnelle des systèmes de surfaces alliages ordonnées et désordonnées [1-4]. La raison revient, d'une part, à la possibilité d'obtenir des films minces bimétalliques avec de nouvelles propriétés chimiques et physiques ; il a été démontré que la physique et chimie des régions près de la surface des alliages bimétalliques peuvent être radicalement différentes de leurs homologues en volume [5]. Et d'autre part, aux grandes utilisations dans une large gamme d'applications, dans différents secteurs de la technologie, comme par exemple dans la recherche de nouveaux catalyseurs et détecteurs, la recherche de surfaces de protection contre la corrosion, etc.[6].

Une surface alliage métallique est une classe de structure, qui peut se former lors de l'évaporation d'un métal sur un deuxième métal. Par la substitution des atomes de l'adsorbat, dans les couches atomiques externes du matériau substrat, on obtient un alliage en surface ordonnée ou désordonnée. Généralement, la formation d'une surface alliage ordonnée se produit facilement dans le cas de croissance de métaux à point de fusion élevé/énergie de surface (ex, Pd), sur des métaux substrat à faible énergie de surface (ex, Au, Cu) [7].

Par ailleurs, un des métaux les plus importants pour les applications industrielles, et également pour des études fondamentales, est le palladium en raison de son activité catalytique élevée envers plusieurs réactions chimiques (dans le vide ou en solution), et aussi à sa capacité d'absorber l'hydrogène [8, 9]. Récemment, une attention considérable s'est concentrée sur la physique et la chimie du dépôt d'atomes de palladium sur différentes surfaces métalliques sous forme de surfaces bimétalliques (Cu, Au, Ni, ...), cela est dû essentiellement aux différences importantes dans les propriétés électroniques et chimiques du palladium en surface par rapport à celle du volume [10, 11].

Parmi ces systèmes bimétalliques, figure celui du Palladium sur de l'Or (Pd – Au). En effet, celui-ci a suscité un intérêt considérable en raison de son utilisation pour un certain nombre de réactions catalytiques, comme par exemple l'oxydation de CO, et dans beaucoup d'autres applications telles que les cellules à carburant d'hydrogène et les systèmes de lutte contre la pollution [12, 13].

Depuis la découverte de la reconstitution spontanée de la surface (110) des métaux nobles 5d, tels que l'Or (Au) et le Platine (Pt) [14], présentant une stable reconstruction par rangée

manquante (1x2), là où chaque deuxième rangée d'atomes suivant la direction $[1\bar{1}0]$, dans la couche supérieure est absente. Un intérêt considérable a été stipulé à l'utilisation de ces systèmes de surface propre comme des substrats pour dépôt métallique.

Pour du palladium déposé sur la surface propre Au(110), les résultats rapportés dans les travaux précédent, confirme l'apparition d'une structure de surface alliage ordonnée, à savoir la surface Au(110) – (1x2) – Pd, dans laquelle la couche d'alliage (Pd – Au), se trouve en deuxième couche atomique, avec des chaînes de Pd – Au, le long de la direction cristalline $[1\bar{1}0]$ [15-17].

Jusqu'à présent, les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques, relatives à ce système de surface alliage métallique, n'ont pas été rapportées. En effet, la plupart des travaux présentés été concentrés sur le système de surface propre Au(110)[18, 19]. Ceci nous a motivé, à mener une étude dynamique, pour ce système de surface, à travers laquelle nous allons déterminer les courbes de dispersion, les densités d'états ainsi que les propriétés thermodynamiques.

Dans la première partie de ce travail, le système modèle et les critères de stabilité de la structure de surface alliage seront donnés dans un premier lieu. Par la suite nous allons déterminer les fréquences vibrationnelles. Ceci peut se faire grâce à la méthode de raccordement associée au formalisme des fonctions de Green, évaluée dans l'approximation harmonique tel qu'évoqué dans le premier chapitre.

Une fois que les fréquences vibrationnelles sont déterminées, dans la seconde partie de ce travail, ces dernières seront utilisées; en se basant sur le modèle d'Einstein, pour calculer les fonctions thermodynamiques, développées dans le deuxième chapitre de cette these; à savoir : l'énergie interne de vibration U_{vib} , l'énergie libre de vibration F_{vib} , l'entropie vibrationnelle S_{vib} ainsi que la chaleur spécifique C_{vib} . Une comparaison par rapport au système de surface propre Au(110), et au système de surface alliage métallique ordonnée, Au(110) – (1x2) – Pd, serait effectuée, afin d'apprécier l'influence des atomes de Palladium adsorbés en surface, et l'effet du rapport de masse (adsorbat/substrat) sur ses propriétés.

Partie I : Dynamique vibrationnelle du système de surface alliage métallique ordonnée

III. 1 Description du système de surface alliage étudié

Les deux métaux d'or et de palladium se cristallisent dans une structure cubique à face centrée, cfc, avec les paramètres de réseau 4.08 Å et 3.89 Å, respectivement. Du fait que l'or et le palladium sont miscibles en principe dans le volume, l'apparition d'une structure de surface alliage ordonnée peut être prévue [20]. La morphologie détaillée des structures de surfaces alliages métalliques, Pd – Au, obtenues varie fortement en fonction des conditions expérimentales de préparation, en terme de techniques de dépôt et température de recuit. Généralement, ces films métalliques ultra-minces sont préparés par dépôt en phase vapeur dans un vide ultra-haut (UHV), puis étudiés sur une large gamme de température du substrat, allant de 150 K jusqu'à 650 K en utilisant différentes méthodes [17].

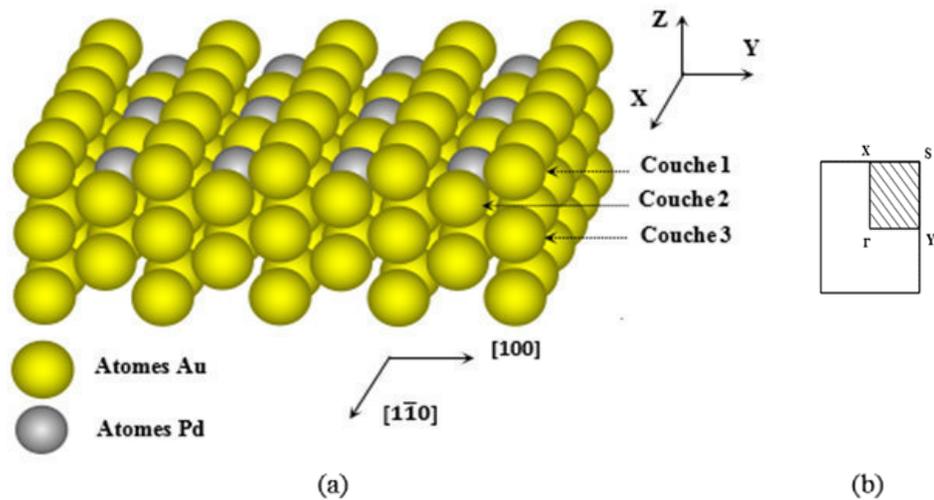


Fig.III.1 : (a) Schéma représentatif de la surface alliage Au(110) – (1 x 2) – Pd ; (b) Première zone de Brillouin du réseau réciproque correspondant, comprenant la notation des points de hautes symétries [17].

La déposition du Pd sur une surface propre Au(110) a été étudiée par Y. Robachet al. [5]. Dans leurs travaux, ils rapportent que la face (110) du métal d'or montre une stable phase de reconstruction (1x2). A la température ambiante, et en utilisant une technique de déposition par vapeur, ils préparent des films métalliques ultraminces du Pd sur la surface propre Au(110). Pour une concentration d'atomes de palladium, allant jusqu'à 0,5 ML, une couche d'alliage ordonnée, du type Au(110) – (1x2) – Pd, se forme en deuxième couche atomique, avec des chaînes de Au – Pd, tout le long de la direction cristalline [1-10]. Cette

couche d'alliage est recouverte par une monocouche d'atomes d'or, telle que la montre la figure (III.1) ci-dessus [5, 21].

Par ailleurs, les constantes de forces entre premiers et seconds voisins, relatives au système de surface alliage métallique ordonnée étudiée, sont déterminées à partir des résultats numériques donnés par Wu et al. [22]. Les différents résultats obtenus, pour les paires de liaisons $(\text{Au} - \text{Au})^1$, $(\text{Pd} - \text{Pd})^1$, $(\text{Au} - \text{Pd})^1$, premiers voisins, et $(\text{Au} - \text{Au})^2$, $(\text{Pd} - \text{Pd})^2$, $(\text{Au} - \text{Pd})^2$, deuxième voisins, sont regroupées dans le tableau (III.1) ci-dessous.

Type de paire d'atome	Longueur de liaison (Å)	Constante de force ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)
$(\text{Au} - \text{Au})^1$	2.88	35.9
$(\text{Pd} - \text{Pd})^1$	2.75	44.1
$(\text{Au} - \text{Pd})^1$	2.82	51.2
$(\text{Au} - \text{Au})^2$	4.08	03.2
$(\text{Pd} - \text{Pd})^2$	3.89	03.6
$(\text{Au} - \text{Pd})^2$	3.98	04.3

Tab.III.1 : Constantes de force entre premiers et seconds voisins, calculées à partir des résultats donnés par Wu et al. [22] en fonction des longueurs des liaisons atomiques.

III. 2 Principe et détails des calculs

Le principal objectif de cette première partie de ce chapitre est de calculer les propriétés vibrationnelles de la surface alliage métallique ordonnée, $\text{Au}(110) - (1 \times 2) - \text{Pd}$, en utilisant la méthode de raccordement illustrée au chapitre I, qui seront par la suite, dans la deuxième partie, utilisées pour déterminer les propriétés thermodynamiques relatives au même système de surface.

Tout d'abord, à l'aide d'une étude de la dynamique vibrationnelle en volume, nous nous efforcerons à caractériser, d'une manière générale, le champ vibrationnel d'évanescence dans le substrat du métal d'or dans un plan perpendiculaire à la structure de surface alliage étudiée.

Par la suite, et avant de passer à la détermination du champ vibrationnel au voisinage de la surface alliage métallique ordonnée $\text{Au}(110) - (1 \times 2) - \text{Pd}$, nous allons effectuer une étude dynamique relative au système de surface propre $\text{Au}(110)$, afin qu'on puisse faire une comparaison avec.

III. 2.1 Dynamique vibrationnelle des atomes d'Or en volume

Dans un premier lieu, nous allons étudier la dynamique vibrationnelle des atomes de l'or en volume, c'est-à-dire, dans une région excluant toute perturbation ou défaut

Compte tenu de la structure cristalline de l'Or (Au) dont la structure est cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille $a = 4.08 \text{ \AA}$. Un atome d'Or, de masse atomique $M_{\text{Au}} = 3.27 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$, appartenant au plan (110) dans la région de volume, aurait 18 atomes plus proches voisins ; à savoir 12 atomes premiers voisins situés à une distance $a/\sqrt{2}$, et 6 seconds voisins à une distance a , telle que la montre la figure (III.2) ci-dessous.

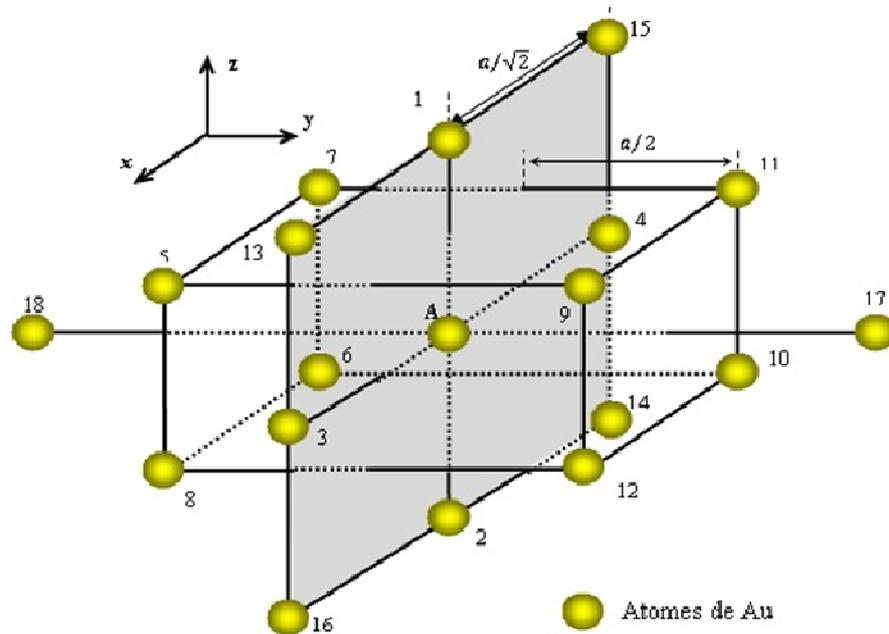


Fig.III.2 : Environnement atomique d'un atome d'Or (Au) en volume jusqu'au deuxième voisins suivant la direction $[110]$.

Le repère orthogonal dans cette région est choisi de tel sorte que :

- L'axe (ox) coïncident avec la direction $[1\bar{1}0]$, c'est-à-dire porté par le plan de la surface alliage ;
- L'axe (oy) est selon la direction $[001]$, c'est-à-dire porté par le plan de la surface alliage ;
- L'axe (oz) est suivant la direction $[110]$, c'est-à-dire selon la direction perpendiculaire au plan de la surface alliage.

Afin de caractériser la dynamique vibrationnelle en volume loin du défaut de surface alliage ordonnée considérée, nous allons écrire les équations de mouvement (I.4), pour un atome d'or appartenant à la région de volume (atome A sur la Fig. III.2), en se limitant aux premiers et seconds voisins, dans le cadre de l'approximation harmonique associée au modèle des forces centrales. On trouvera, suivant les trois directions cartésiennes (x , y et z), le système d'équations de mouvement suivant :

$$\begin{aligned}
 & [\Omega^2 + 2 \cos 2\varphi_x + \cos \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1}) + \lambda_0 \cos 2\varphi_x (\zeta^2 + \zeta^{-2}) - 2(2 + \lambda_0)]. u_x(A) \\
 & \quad - [\sqrt{2} \sin \varphi_x \sin \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1})]. u_y(A) \\
 & \quad + i[\sin \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta - \zeta^{-1}) + \lambda_0 \sin 2\varphi_x (\zeta^2 - \zeta^{-2})]. u_z(A) = 0 \\
 & [-\sqrt{2} \sin \varphi_x \sin \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1})]. u_x(A) + [\Omega^2 + 2 \cos \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1}) + 2\lambda_0 \cos 2\varphi_y \\
 & \quad - 2(2 + \lambda_0)]. u_y(A) + i[\sqrt{2} \sin \varphi_y \cos \varphi_x (\zeta - \zeta^{-1})]. u_z(A) = 0 \\
 & i[\sin \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta - \zeta^{-1}) + \lambda_0 \sin 2\varphi_x (\zeta^2 - \zeta^{-2})]. u_x(A) \\
 & \quad + i[\sqrt{2} \sin \varphi_y \cos \varphi_x (\zeta - \zeta^{-1})]. u_y(A) + [\Omega^2 + \cos \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1}) \\
 & \quad + (1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_x)(\zeta^2 + \zeta^{-2}) - 2(2 + \lambda_0)]. u_z(A) = 0 \quad \text{(III.1)}
 \end{aligned}$$

Avec :

$\Omega^2 = \frac{M_{Au}}{k_1} \omega^2$: La fréquence normalisée ;

$\lambda_0 = \frac{k_2}{k_1}$: Le rapport des constantes de force premier et second voisins k_1 et k_2 , respectivement.

ζ : Le facteur de phase générique pour la surface, satisfaisant la condition d'évanescence suivant la direction cartésien z .

φ_x, φ_y : sont des facteurs donnés par $\varphi_x = \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right) q_x$ et $\varphi_y = \left(\frac{a}{2}\right) q_y$.

Où q_x et q_y étant les composantes suivant x et y du vecteur d'onde du réseau réciproque.

Le système des trois équations de mouvement (III.1), pourra être réécrit sous une forme matricielle de la manière suivante :

$$[\Omega^2 I - D(e^{i\varphi_x}, e^{i\varphi_y}, \zeta, \lambda_0)]|U\rangle = |0\rangle \quad \text{(III.2)}$$

où D étant la matrice dynamique en volume de taille (3x3), donnée par :

$$D = \begin{bmatrix} d_1 & d_2 & d_3 \\ d_2 & d_4 & d_5 \\ d_3 & d_5 & d_6 \end{bmatrix} \quad (\text{III. 3})$$

Avec :

$$d_1 = [2(2 + \lambda_0) - 2 \cdot \cos 2\varphi_x - \cos \varphi_x \cdot \cos \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1}) - \lambda_0 \cdot \cos 2\varphi_x \cdot (\zeta^2 + \zeta^{-2})]$$

$$d_2 = [\sqrt{2} \cdot \sin \varphi_x \cdot \sin \varphi_y \cdot (\zeta + \zeta^{-1})]$$

$$d_3 = -i \cdot [\sin \varphi_x \cdot \cos \varphi_y \cdot (\zeta - \zeta^{-1}) + \lambda_0 \cdot \sin 2\varphi_x \cdot (\zeta^2 - \zeta^{-2})]$$

$$d_4 = [2(2 + \lambda_0) - 2\lambda_0 \cdot \cos 2\varphi_y - 2 \cos \varphi_x \cdot \cos \varphi_y \cdot (\zeta + \zeta^{-1})]$$

$$d_5 = -i \cdot [\sqrt{2} \sin \varphi_y \cos \varphi_x \cdot (\zeta - \zeta^{-1})]$$

$$d_6 = [2(2 + \lambda_0) - \cos \varphi_x \cdot \cos \varphi_y \cdot (\zeta + \zeta^{-1}) - (1 + \lambda_0 \cdot \cos 2\varphi_x) \cdot (\zeta^2 + \zeta^{-2})]$$

et I est une matrice identité de même rang que la matrice D .

Résoudre le problème aux valeurs propres de la matrice dynamique de volume D , donnée par l'équation (III.3), permet de trouver les modes propres Ω_ν , ainsi que leurs vecteurs propres correspondant, ce qui permet par suite de tracer les courbes de dispersion en volume. Mathématiquement, la condition pour que le système matriciel homogène (III.2) ait des solutions non triviales est que le déterminant correspondant soit nul, soit :

$$\det[\Omega^2 I - D(e^{i\varphi_x}, e^{i\varphi_y}, \zeta, \lambda_0)] = 0 \quad (\text{III. 4})$$

On peut mettre cette équation sous forme d'une équation caractéristique séculaire, en ζ , de degré 8, à savoir :

$$A_0 + A_1\zeta + A_2\zeta^2 + A_3\zeta^3 + A_4\zeta^4 + A_5\zeta^5 + A_6\zeta^6 + A_7\zeta^7 + A_8\zeta^8 = 0 \quad (\text{III. 5})$$

Les coefficients A_n , de cette équation séculaire sont des fonctions de Ω , φ_x , φ_y , et λ_0 . Par ailleurs, la symétrie de notre modèle en volume permet de constater que si ζ est solution de l'équation (III.4), alors, le facteur de phase ζ^{-1} l'est aussi. Autre part, afin de satisfaire la condition d'évanescence, $\zeta < 1$, on ne doit prendre que les 4 valeurs physiquement acceptable pour ζ parmi les racines de l'équation (III.4).

Le champ d'évanescence est alors rigoureusement déterminé en volume pour le système de surface alliage étudié, $\text{Au}(110) - (1 \times 2) - \text{Pd}$, puisque ses solutions constituent dans l'espace $\{\Omega, \varphi_x, \varphi_y\}$ la base des modes évanescents.

III. 2.2 Système de surface propre $\text{Au}(110)$

La présence d'une surface propre dans un solide cristallin brise la symétrie de translation de celui-ci suivant la direction normale à la surface, par conséquent, la dynamique vibrationnelle d'un tel système de surface serait différente de celle du volume. Pour cela, une étude dynamique similaire à l'étude précédente, doit être faite pour le système de surface propre $\text{Au}(110)$.

Sur la figure (III.3) ci-dessous est représenté le système de surface propre $\text{Au}(110)$. Les équations de mouvement (I.4) sont écrites pour les atomes (A), (B), (C), (D), et (E) de la figure (III.3). Ces atomes sont choisis de telle sorte qu'ils appartiennent aux régions définies par la méthode de raccordement, à savoir la région de défaut (trois premiers plans atomiques de la surface), une région de raccordement (quatrième plan atomique), et une région de volume (dès le cinquième plan atomique à partir de la surface).

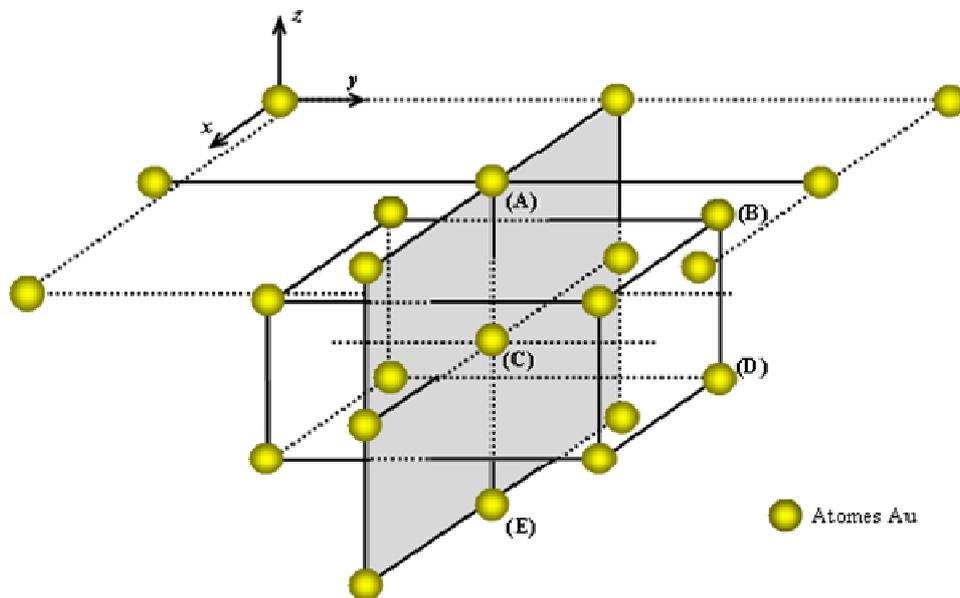


Fig.III.3 : Représentation schématique de la surface propre $\text{Au}(110)$, montrant les atomes pour lesquels les équations de mouvement seront écrites.

L'ensemble des équations, de mouvement vibrationnel des atomes, relative à ce système de surface, constitue un système linéaire contenant plus d'inconnues que d'équations. Celui-ci peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$[M_d(Sp)]|U(Sp)\rangle = |0\rangle \quad (\text{III. 6})$$

$$M_d(Sp) = \begin{bmatrix} d_1 & d_0 & d_0 & d_2 & d_3 & d_4 & d_5 & d_0 & d_6 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_7 & d_0 & d_3 & d_8 & d_9 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_{10} & d_4 & d_9 & d_2 & d_6 & d_0 & d_{11} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_0 & d_0 & d_{12} & d_{13} & -d_{14} & d_5 & d_0 & d_6 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{13} & d_{16} & d_{17} & d_0 & d_{18} & d_0 & d_{13} & d_{16} & d_{17} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{14} & d_{17} & d_2 & d_0 & d_0 & d_{19} & -d_{14} & -d_{17} & -d_2 & d_6 & d_0 & d_{11} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_5 & d_0 & -d_6 & d_2 & d_3 & -d_4 & d_{20} & d_0 & d_0 & d_2 & d_3 & d_4 & d_5 & d_0 & d_6 \\ d_0 & d_0 & d_0 & d_3 & d_8 & d_9 & d_0 & d_{18} & d_0 & d_3 & d_8 & -d_9 & d_0 & d_0 & d_0 \\ -d_6 & d_0 & d_{11} & -d_4 & d_9 & d_2 & d_0 & d_0 & d_{21} & d_4 & -d_9 & d_2 & d_6 & d_0 & d_{11} \end{bmatrix}$$

$$\dim [M_d] = 9 \times 15$$

$$\dim |u\rangle = 15 \times 1$$

$$\dim |0\rangle = 9 \times 1$$

Les éléments de la matrice $M_d(Sp)$ sont donnés en annexe.

III. 2.3 Système de surface alliage ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd

Cette structure de surface alliage constitue un substrat semi-infini, introduisant une brisure de symétrie de translation suivant la direction [110]. Afin qu'on puisse appliquer le formalisme général de la théorie de raccordement, plusieurs régions d'étude doivent être définies, à savoir, une région de défaut, regroupant les quatre premiers plans atomiques de la surface, une région de raccordement constituée par le cinquième plan atomiques à partir de la surface, et enfin, une région de volume définit à partir du sixième plan atomique.

a- Matrice dynamique du système

Comme dans le cas d'un système de surface propre Au(110), de ce fait, similairement la matrice dynamique du système de surface alliage Au(110) – (1 x 2) – Pd, trouve son origine en écrivant les équations de mouvements vibrationnel pour les atomes (A), (B), (C), (D), (E), et (F) indiqués sur la figure (III.4) ci-dessous. Ces atomes sont choisis de telle manière qu'ils appartiennent aussi bien à la zone de surface ainsi que à la zone de raccordement possédant un environnement de volume.

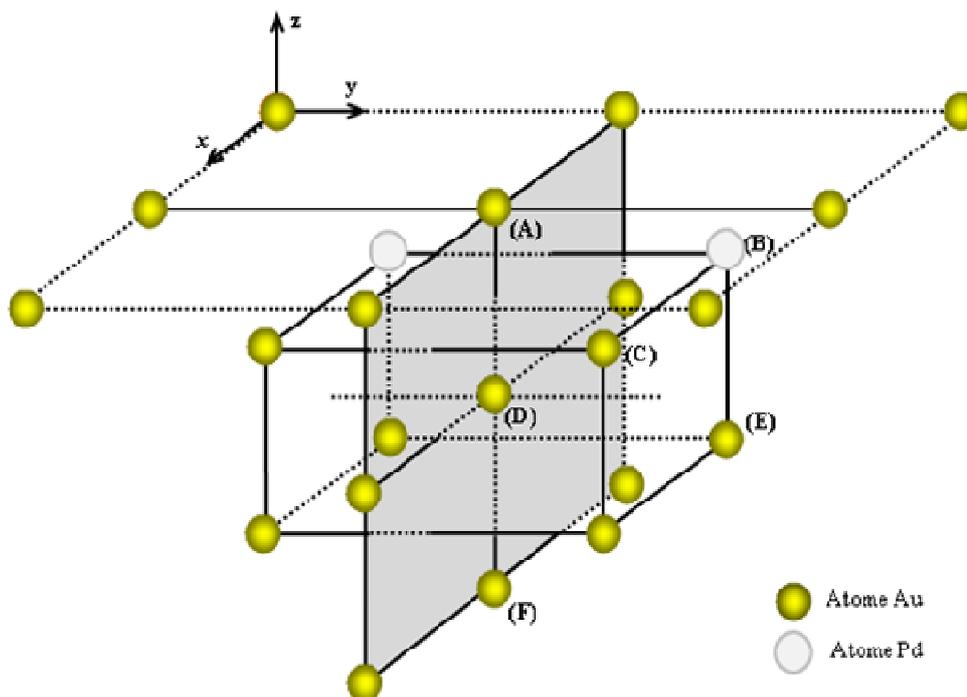


Fig.III.4 : Représentation schématique de la surface alliage Au(110) – (1 x 2) – Pd montrant les atomes pour lesquels les équations de mouvement seront écrites.

Ceci conduit naturellement à un système d'équations linéaires contenant plus d'inconnues que d'équations, qu'on peut mettre sous la forme matricielle suivante :

$$[M_d(Sa)]|U(Sa)\rangle = |0\rangle \quad (\text{III. 7})$$

avec:

$$\dim [M_d(Sa)] = (18 \times 24)$$

$$\dim |U(Sa)\rangle = (24 \times 1)$$

$$\dim |0\rangle = (18 \times 1)$$

$|U(Sa)\rangle$ est un vecteur colonne décrivant les déplacements vibrationnels de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone surface alliage ordonnée considérée.

Les éléments de la matrice $M_d(Sa)$ sont fournis en annexe.

b- Matrice de raccordement du système

Dans ce qui suit, nous allons mettre en vigueur la relation de raccordement qui lie les déplacements vibrationnels des atomes appartenant au domaine de la surface alliage métallique ordonnée, Au(110) – (1x2) – Pd, aux champs vibrationnels des modes évanescents retrouvés dans l'étude en volume.

Pour cela on doit représenter les déplacements atomiques des sites appartenant à la région de raccordement par une combinaison linéaire, en utilisant une base $\{\mathbf{R}\}$ définissant un espace fini. Cet état de raccordement pourra se faire à travers les facteurs de phase $[\zeta, 1/\zeta]$, caractérisant les modes évanescents dus à la présence de la surface, qui sont déterminés dans l'étude précédente en volume.

Dans ces conditions, on peut décrire les déplacements vibrationnels d'un atome appartenant à la région de raccordement, (sixième plan atomiques), de notre système de surface alliage, en utilisant la relation de raccordement suivante :

$$U_{\alpha}(n_x, n_y, n_z) = \sum_i^{i=3} \zeta_i^{n_z} A(\alpha, i) R \quad (\text{III. 8})$$

Dans cette expression α , représente une des trois directions cartésiennes de l'espace, et $A(\alpha, i)$, sont les poids pondérés, associés aux différents modes évanescents. Ils sont déterminés à l'aide des cofacteurs de la matrice dynamique du volume, définie précédemment.

Dans la suite, le vecteur $|U\rangle$, décrivant les déplacements vibrationnels de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone considérée précédemment sur la figure (III.4), sera décomposé en deux parties. La première, dénotée par $|irr\rangle$, est constituée principalement par les déplacements atomiques des cinq sites irréductibles formant la région de la surface, c'est-à-dire, les atomes (A), (B), (C), (D), et (E). Quant à la seconde, notée par $|rac\rangle$, elle est formée par les déplacements atomiques associés au site raccordé (F), ceci dans la base $|R\rangle$. Ainsi on écrit :

$$|U(Sa)\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} \quad (\text{III. 9})$$

Avec :

$$\dim|irr\rangle = (15 \times 1)$$

$$\dim|rac\rangle = (9 \times 1)$$

Dès lors, en faisant apparaître la base $|R\rangle$, le raccordement des atomes peut être décrit à l'aide de l'expression suivante :

$$|U(Sa)\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = [M_R] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (\text{III. 10})$$

La matrice M_R , figurant dans cette relation, est appelée matrice de raccordement associée au système de surface alliage ordonnée considéré. Elle est de forme rectangulaire et de dimension (24x18), donnée par :

$$M_R = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \\ 0 & R_3 \end{bmatrix} \quad (\text{III. 11})$$

où I_d est une matrice identité de dimension (15x15) ; et R_1 , R_2 , et R_3 sont des sous matrices carrées de dimensions (3 x 3), dont les éléments sont exprimés en fonction de ζ_1 , ζ_2 , et ζ_3 et les poids pondérés associés à ces différents modes, données par :

$$R_1 = \begin{bmatrix} \zeta_1^2 A(1,1) & \zeta_2^2 A(1,2) & \zeta_3^2 A(1,3) \\ \zeta_1^2 A(2,1) & \zeta_2^2 A(2,2) & \zeta_3^2 A(2,3) \\ \zeta_1^2 A(3,1) & \zeta_2^2 A(3,2) & \zeta_3^2 A(3,3) \end{bmatrix}$$

$$R_2 = \begin{bmatrix} \zeta_1^3 A(1,1) & \zeta_2^3 A(1,2) & \zeta_3^3 A(1,3) \\ \zeta_1^3 A(2,1) & \zeta_2^3 A(2,2) & \zeta_3^3 A(2,3) \\ \zeta_1^3 A(3,1) & \zeta_2^3 A(3,2) & \zeta_3^3 A(3,3) \end{bmatrix}$$

$$R_3 = \begin{bmatrix} \zeta_1^4 A(1,1) & \zeta_2^4 A(1,2) & \zeta_3^4 A(1,3) \\ \zeta_1^4 A(2,1) & \zeta_2^4 A(2,2) & \zeta_3^4 A(2,3) \\ \zeta_1^4 A(3,1) & \zeta_2^4 A(3,2) & \zeta_3^4 A(3,3) \end{bmatrix}$$

Par la suite, en utilisant de l'expression (III.10), on peut réécrire le système d'équations (III.7) de la manière suivantes :

$$[M_d(Sa)(18x24)] \cdot [M_R(24x18)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (\text{III. 12})$$

Soit encore ;

$$[M_s(18x18)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (\text{III. 13})$$

où M_s est une matrice carrée définie par le produit matriciel des deux matrices $M_d(Sa)$ et M_R .

Enfin, la relation de compatibilité, relative au système (III.13), est donnée par :

$$\det[M_s(18 \times 18)] = 0 \quad (\text{III. 14})$$

La relation (III.14), nous permet de retrouver les modes propres de phonons de surface localisés au voisinage de la surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd.

III. 3 Résultats et discussion

Nous présentons ici, dans cette partie, les résultats des propriétés vibrationnelles obtenues pour le système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd. En particulier, nous avons calculé les états de phonons de surface pour le système de surface propre Au(110) comme référence, afin d'apprécier en revanche les effets des atomes de palladium dans cette surface. Les phonons de surface calculés (indiqués par des lignes en pointillées) sont, en général, donnés suivant les quatre directions de hautes symétries $\bar{\Gamma}\bar{X}$, $\bar{X}\bar{S}$, $\bar{S}\bar{Y}$, $\bar{Y}\bar{\Gamma}$. L'ensemble de ces résultats sont calculé dans le domaine de fréquences réelles ω , donnée en meV.

III. 3.1 Etats localisés

La figure (III.5) représente les phonons de surface obtenus pour le système de surface propre Au(110). Les résultats montrent trois branches, de phonons de surface localisées, observées à des faibles fréquences au-dessous du spectre de la bande des phonons de volume, indiquées par S_1 , S_2 , et S_3 .

Du fait que, toutes les surfaces présentent des ondes de Rayleigh (RW), que l'on peut généralement trouver en dessous du spectre de volume. Dans la plupart des cas, le RW correspond au mode de surface le plus bas et sur la figure le mode Rayleigh correspond au mode S_1 . Pour de grandes longueurs d'onde, proches du point Γ ; ce mode correspond essentiellement aux vibrations de déformation verticales de la surface Au (110). Cependant, son caractère vibratoire change de manière significative à de courtes longueurs d'onde car il est sensible aux couplages interatomiques à courte distance.

Egalement, sur la figure nous observons, quelques états situés dans les deux régions de gaps de plus haute énergie, qui sont notés par S_5 , S_6 , et S_7 . Notons bien que, nos résultats numériques, donnés pour ce système de surface propre, sont comparables aux résultats théoriques donnés dans les travaux de R. Heid et al. utilisant la méthode *ab initio* [19].

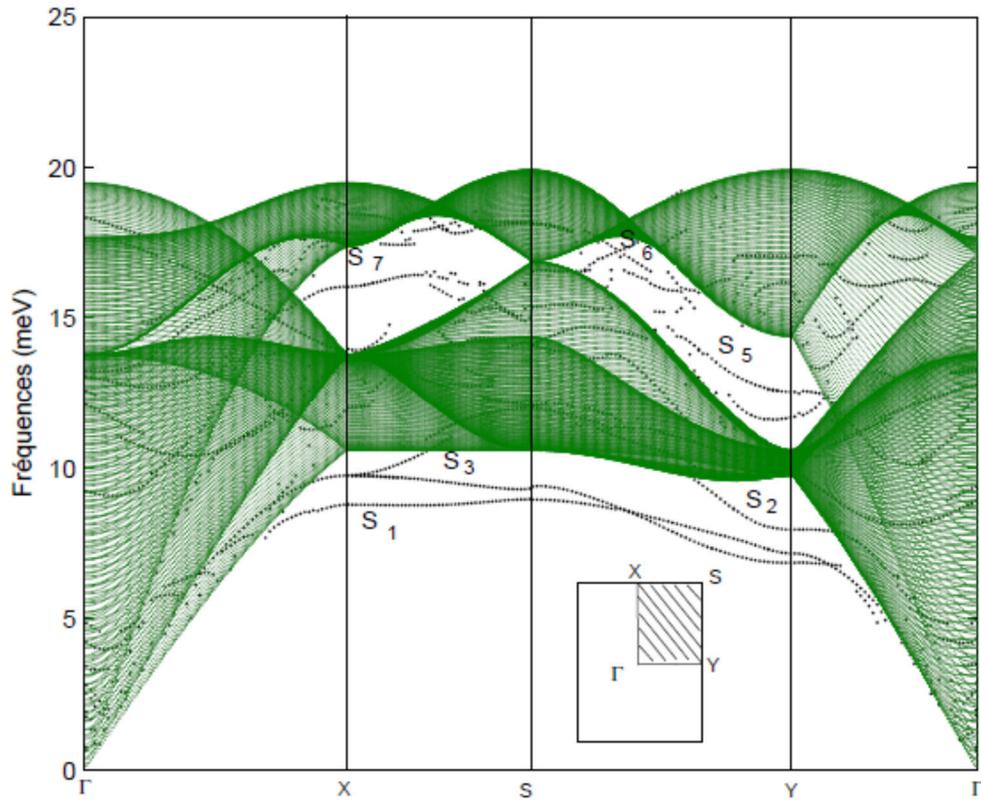


Fig.III.5 : Courbes de dispersion des phonons calculées pour le système de surface propre Au(110) avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

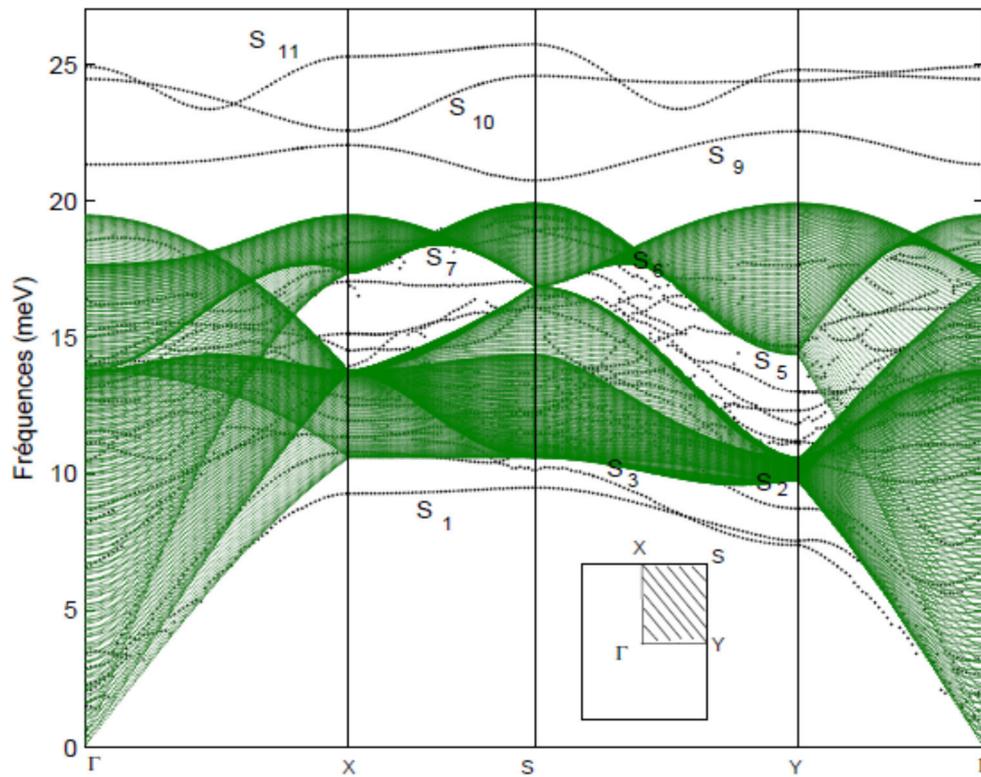


Fig.III.6 : Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour le système de surface alliage ordonné Au(110) – (1x2) – Pd avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

Par ailleurs, sur la figure (III.6) ci-dessus, figure nos résultats numériques relatifs au spectre phononique correspondant au système de surface alliage métallique Au(110) – (1x2) – Pd. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés. Nous trouvons toujours les trois branches de phonons de surface S_1 , S_2 , et S_3 , observées au-dessous du spectre de la bande de volume, dans le cas du système de surface propre Au(110), avec une légère différence pour les deux modes S_2 et S_3 . En effet le mode S_1 est maintenu, par contre S_2 , et S_3 , sont maintenus mais décalés vers des énergies supérieures. Comme, nous pouvons noter aussi sur la figure, que le nombre de branches apparaissant dans les deux régions de gaps d'énergie plus élevée a doublé.

Cependant, la caractéristique la plus saisissante dans les branches de phonons correspondants au système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd, en comparaison avec celles du système de surface propre Au(110), est l'apparition de nouvelles branches de phonons optiques. En effet, ce système de surface montre trois branches de phonons de surface localisées à des énergies plus élevées (hautes fréquences), au-dessus de la bande des phonons de volume, dénotés par S_9 , S_{10} et S_{11} au voisinage du point Γ , les énergies de ces modes pour des longueurs d'onde élevées sont 21,4 meV, 24,46 meV et 24,90 meV, respectivement.

Il est visiblement clair que ces nouvelles branches de phonons de surface sont une signature vibrationnelle des atomes de palladium dans la deuxième couche atomique, et de leurs liaisons avec des atomes d'or voisins dans la deuxième couche et dans d'autres couches atomiques dans une structure cubique à faces centrées (cfc).

En particulier, les nouvelles branches sont caractérisées par les déplacements vibrationnels des atomes de Pd et Au dans la direction normale à leur couche atomique, avec une contribution significative provenant des atomes de palladium. Ceci est raisonnable à attendre puisque l'atome de Pd est plus léger que celui d'or ($M_{Pd} = 1,77 \times 10^{-25}$ Kg , $M_{Au} = 3,27 \times 10^{-25}$ Kg), et aussi parce que les constantes de force entre les paires d'atomes voisin (Pd – Au) sont supérieures à celles des paires (Au – Au) et (Pd – Pd), voir dans le tableau (III. 1).

III. 3.2 Densités d'états vibrationnelles

Les densités d'états vibrationnelles pour les sites atomiques représentatifs des quatre premières couches atomiques du système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd, sont calculées en utilisant une procédure basée sur l'équation (I.15), donnée dans le premier chapitre. Ces densités d'états sont données en unité arbitraire en fonction de la fréquence vibrationnelle réelle ω , dans la première zone de Brillouin.

Les résultats des densités d'états vibrationnelles sont représentés, sur la figure (III.7) qui vient, systématiquement avec la densité d'état vibrationnelle (en pointillé), d'un atome d'or en volume, afin que l'on puisse faire une comparaison, et voir de ce fait l'influence et l'apport des atomes de palladium déposés.

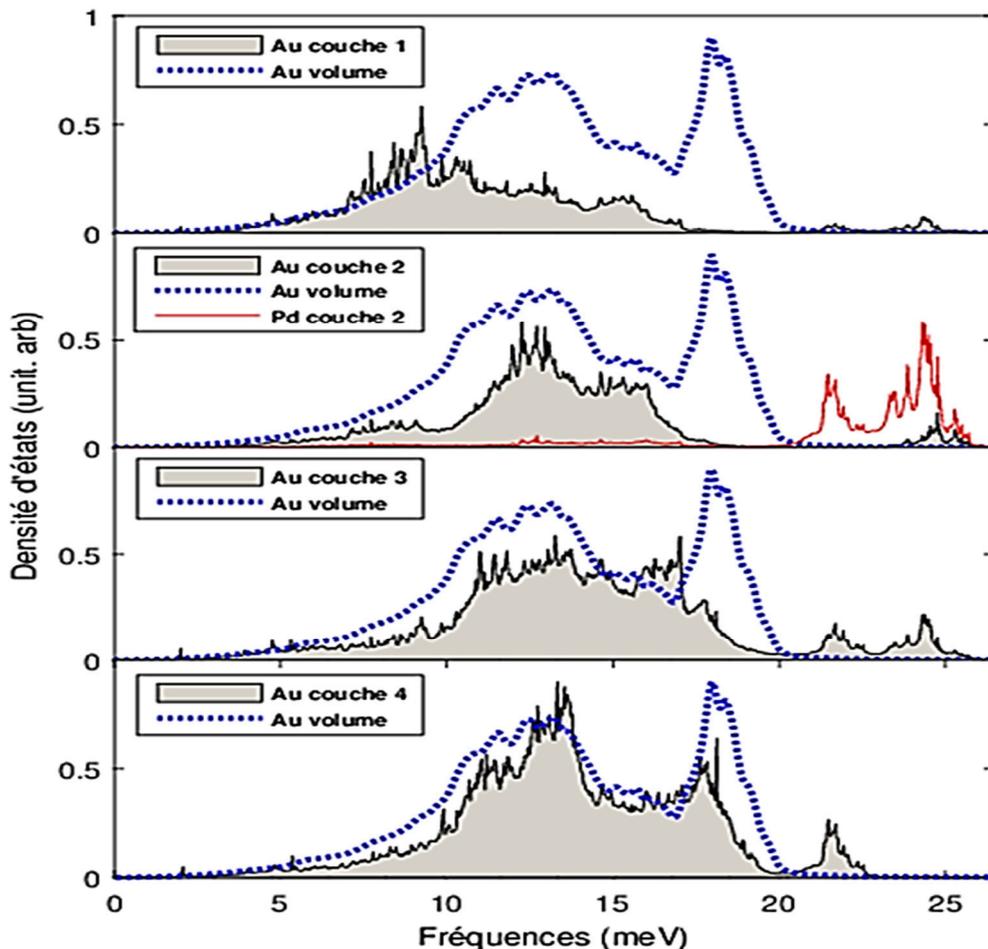


Fig.III.7 : Densités d'états vibrationnelles (en lignes continues) de la surface alliage ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd comparées systématiquement avec la densité d'état de l'Or en volume (lignes en pointillés). La ligne continue en rouge montre la densité d'état vibrationnelle d'un atome de Pd, sur la couche 2.

La première observation que l'on peut relever sur la figure (III.7), est que la densité d'état vibrationnelle, par couche atomique, commence à se rapprocher progressivement de celle du volume à partir de la quatrième couche atomique, là où on observe seulement des petites différences par rapport au spectre de la densité d'états vibrationnelle d'un atome d'or en volume. En effet, les plus grandes différences, comparées au spectre du volume, apparaissent dans le spectre de la première couche atomique d'or et dans ceux de la deuxième couche atomique du mélange Pd – Au.

Par ailleurs, nous avons calculé séparément les densités d'états vibrationnelles des atomes d'or et de palladium dans la couche d'alliage (deuxième couche atomique). Les modes vibrationnels, liés aux déplacements des atomes dans la deuxième couche d'alliage Pd – Au, sont présents partout, des basses fréquences au gap d'énergie élevée. Ces modes, sont représentés par le nombre important de pics apparaissant dans les spectres des densités d'états vibrationnelles de l'or et de palladium dans cette couche atomique.

De plus, nous pouvons constater aussi, dans les spectres des densités d'états vibrationnelles correspondant au mélange Pd – Au, que le nombre de pics dus aux déplacements des atomes de palladium est plus important que celui dus aux déplacements des atomes d'or. Ce qui constitue une justification pour les nouvelles branches de phonons de surface vues dans les courbes de dispersion de la figure III.6, qu'elles sont dues, en grande partie, aux vibrations des atomes de palladium dans la direction perpendiculaire à la surface du mélange Pd – Au. L'origine de cette différence dans la contribution vibrationnelle atomiques est due essentiellement au fait que l'énergie de surface relative au palladium ($\approx 2.04 \text{ J. m}^{-2}$) est plus grande que celle de l'or ($\approx 1.63 \text{ J. m}^{-2}$).

Jusqu'à là, nous avons montré comment appliquer la méthode de raccordement afin de calculer les modes propres de phonons de surface localisés au voisinage de la surface alliage métallique ordonnée. Nous avons aussi calculé les états de phonons de surface pour le système de surface propre, ensuite, nous avons déterminé les densités d'états vibrationnelles. Il est maintenant convenable d'appliquer la théorie vibrationnelle, et voir de ce fait la contribution des phonons, dans le calcul des propriétés thermodynamiques, ceci est l'objectif de la deuxième partie de ce chapitre.

Partie II : Propriétés thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonnée

Tout en pensant aux propriétés thermodynamiques des solides, une grande variété de propriétés et de phénomènes physiques viennent à l'esprit. Peut-être les plus remarquables pour la communauté scientifique, à l'heure actuelle, sont l'énergie interne, la chaleur spécifique, la conductivité thermique, l'entropie, la dilatation thermique, la fusion, etc. Les propriétés thermodynamiques macroscopiques sont déterminées par la structure cristalline et électronique microscopique ainsi que les vibrations atomiques, et celles-ci sont déterminées par la nature de la liaison entre les atomes [23].

Dans les solides cristallins, les atomes, qui sont repartis suivant des règles de symétrie bien déterminées, vibrent autour de leur position d'équilibre bien définie. Les vibrations collectives relatives à ces atomes, appelés aussi vibrations de réseau, se produisent dans des énergies discrètes. Ces quanta de vibrations de réseau sont connus, en physique de la matière condensée, sous le nom de phonons. Ces derniers, qui font partie des excitations fondamentales dans le solide, avec les électrons, permettent la détermination des propriétés thermodynamiques du solide cristallin [23, 24].

La détermination et la compréhension des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques, en particulier, celles des nouveaux matériaux, tel que les systèmes de surfaces alliages métalliques, est essentiel pour les développements technologiques dans l'avenir. Bien que de nombreux travaux ont été rapportés et publiés sur la dynamique vibrationnelle dans les systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées, on trouve peu de travaux sur les propriétés thermodynamiques dans ces systèmes de surface [25-27]. C'est pour cette raison que nous avons jugé utile de compléter notre étude sur la dynamique vibrationnelle dans système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd, par une modélisation des propriétés thermodynamiques relatives à ce système (énergie libre de vibration, chaleur spécifique,...).

En physique statistique, l'outil mathématique essentiel pour obtenir la thermodynamique d'un système est la fonction de partition Z , elle sert à découpler les oscillateurs harmoniques. En outre, elle nous permet de remonter aux autres propriétés thermodynamiques du système. Alors la fonction de partition peut être reliée aux propriétés thermodynamiques parce qu'elle a une signification statistique très importante.

III. 4 Fonctions thermodynamiques d'un système

Comme nous avons vu dans le chapitre II, il est bien établi que, les propriétés thermodynamiques locales, d'un système donné, peuvent être déterminées facilement grâce aux fréquences vibrationnelles des phonons avec leurs densités d'états correspondantes. Dans l'approximation harmonique les propriétés essentielles sont les suivantes [28-31] :

L'énergie interne de vibration :

$$U_{vib} = k_B T \int_0^\infty \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{III. 15})$$

L'énergie libre de vibration :

$$F_{vib} = k_B T \int_0^\infty \text{Ln} \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right) \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{III. 16})$$

L'entropie vibrationnelle :

$$S_{vib} = k_B \int_0^\infty \left\{ \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right) \right\} \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{III. 17})$$

La chaleur spécifique de vibration :

$$C_{vib} = k_B \int_0^\infty \left\{ \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \left(\frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)} \right) \right\} \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{III. 18})$$

Dans ces expressions, $\mathcal{N}(\omega)$ représente la densité d'état vibrationnelle locale relative au système de surface alliage ordonnée étudié Au(110) – (1x2) – Pd.

Ces expressions montrent à quel point la densité d'état joue un rôle central dans le calcul des quantités thermodynamiques. Afin de pouvoir adapter ces expressions pour notre contribution aux calculs des propriétés thermodynamiques des systèmes de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd, nous allons devoir recourir aux approches théoriques ayant tenu compte de la nature quantique des vibrations dans le calcul des propriétés thermodynamiques du réseau d'atomes. Pour ce faire, on se base sur le modèle d'Einstein.

III. 5 Excès en surface d'une fonction thermodynamique

Une des quantités importantes qu'il faut déterminer, dans l'étude des systèmes de surfaces, est ce que l'on appelle l'excès en surface, d'une fonction thermodynamique. En effet, cette quantité fournit une mesure globale de la quantité par laquelle une propriété thermodynamique particulière, pour un système de surface alliage ordonné donné, diffère de celle du volume ; c'est l'excès par rapport à la valeur dans le volume. Par conséquent, pour une quantité thermodynamique vibrationnelle X donnée, les valeurs des excès $X_{vib}^{\text{excès}}$ sont calculées, en utilisant l'expression suivante [32, 33] :

$$X_{vib}^{excès} = \Delta X_{vib} = X_{vib}^{surface} - X_{vib}^{volume} \quad (III. 19)$$

Où $X_{vib}^{surface}$ et X_{vib}^{volume} représentent, respectivement, la quantité thermodynamique vibrationnelle dans la surface et dans le volume.

III. 6 Résultats et discussion

Dans la suite de cette section nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant les propriétés thermodynamiques du système de surface alliage métalliques ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd. Par ailleurs, afin d’enrichir les résultats obtenus, une comparaison par rapport aux systèmes de surfaces Au(110) et Cu(110) – (1x2) – Pd, a été faite. L’ensemble de nos calculs présentés dans ce travail ont été réalisés dans le cadre de l’approximation d’Einstein et dans le domaine de fréquences réelles ω .

III. 6.1 Energie interne de vibration

La figure (III.8), ci-dessous, montre les courbes donnant l’évolution de la contribution des phonons à l’énergie interne de vibration pour les trois systèmes de surfaces Au(110), Au (110) – (1x2) – Pd et Cu(110) – (1x2) – Pd .

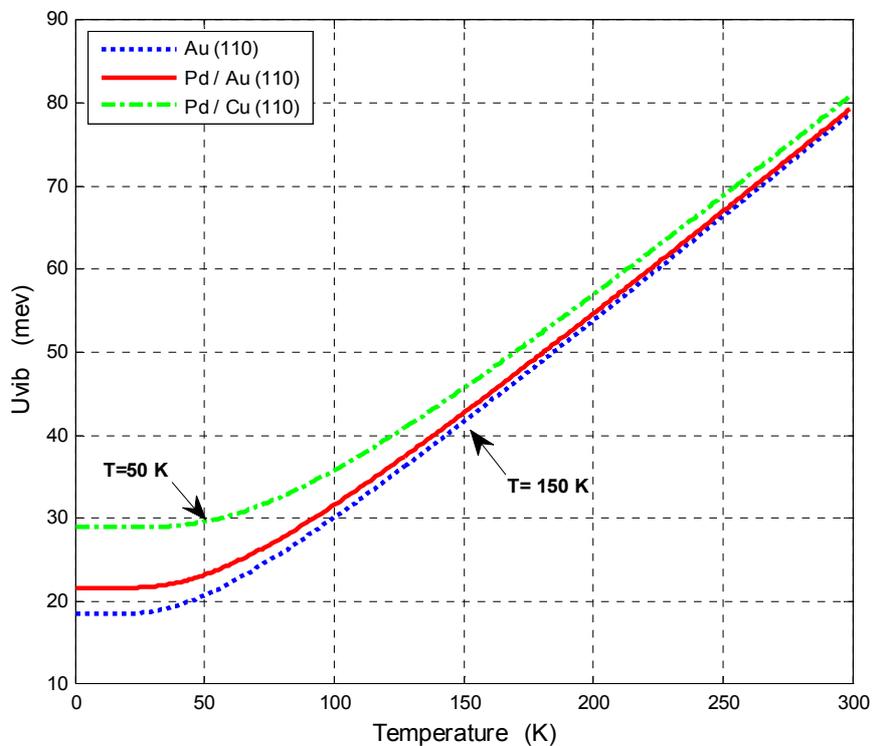


Fig.III.8 : Variation de l’énergie interne vibrationnelle U_{vib} en fonction de la température.

Comme première remarque, nous constatons sur la figure, que les trois courbes présentent un comportement similaire en fonction de la température, dans lequel l'énergie interne vibrationnelle croît avec l'augmentation de la température. A 0 K, toutes les courbes présentent des valeurs non nulles, de l'énergie interne, qui sont respectivement, pour les trois systèmes de surfaces cités précédemment : 18.5 meV, 21.6 meV et 28.9 meV.

Par la suite, ces valeurs demeurent presque constantes, sur une plage de températures allant jusqu'à $T = 50$ K. Au-delà de cette température, l'énergie interne croît rapidement pour atteindre un comportement presque linéaire à partir de la température $T = 150$ K.

Par ailleurs, nous signalons que la contribution des phonons à l'énergie interne est plus importante dans le système de surface alliage ordonnée Pd/Cu(110), soutenu par celle du système de surface alliage Pd/Au(110), puis celle du système de surfaces propre Au(110) aux basses températures, au-delà se resserrent au fur et à mesure que la température augmente et devient plus atténuée pour des températures plus élevées.

D'autre part, les résultats relatifs aux deux systèmes de surface alliages ordonnés Pd/Cu(110) et Pd/Au(110) montrent que l'énergie interne diminue avec l'augmentation de la masse du substrat (qui passe de 63.5u pour le Cu à 197,97u pour Au). Bien plus, ce résultat signifie que l'énergie interne de vibration est plus importante pour un système de surface alliage ordonnée ayant un rapport de masses (adsorbat / substrat) le plus important ($M_{Pd}/M_{Au} = 0.54$; $M_{Pd}/M_{Cu} = 1.65$).

III. 6.2 Energie libre de vibration

Sur la figure (III.9) ci-dessous, nous avons présenté l'énergie libre de vibration F_{vib} en fonction de la température associée au système de surface propre Au(110) ainsi que celles des systèmes de surfaces alliages ordonnées Au(110) – (1x2) – Pd et Cu(110) – (1x2) – Pd.

L'analyse générale des trois courbes, d'énergie libre de vibration, présentent des valeurs non nulles à 0 K, toutes comme de l'énergie interne de vibration ; ces courbes, montrent un comportement similaire vis-à-vis de la température. En particulier, pour la plage de température allant de 0 K jusqu'à 50 K, F_{vib} demeure presque constante, pour les trois systèmes de surface.

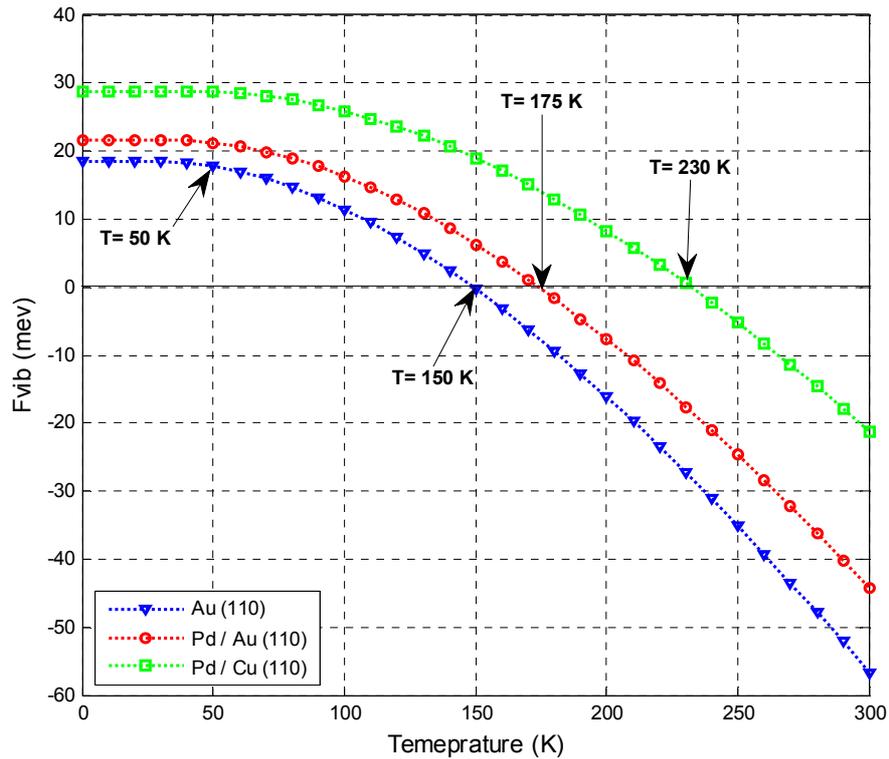


Fig.III.9 : Variation de l'énergie libre de vibration F_{Vib} en fonction de la température.

Pour des températures au-delà de $T = 50K$, une diminution progressive de l'énergie libre est enregistrée pour les trois systèmes de surfaces jusqu'à atteindre des valeurs nulles à des températures 150K, 175K et 230K, respectivement. Notons que cette diminution devient assez rapide pour des températures très élevées.

D'autre part, nous pouvons noter aussi que la contribution des phonons à l'énergie libre de vibration est plus importante dans le système de surface métallique ordonnée ceci se manifeste par l'augmentation des valeurs des constantes de force, des premiers et seconds voisins qui sont $\{51.2 \text{ Jm}^{-2}, 4.3 \text{ Jm}^{-2}\}$ pour le système de surface alliage métallique ordonné Pd/Au(110) et $\{39.5 \text{ Jm}^{-2}, 3.2 \text{ Jm}^{-2}\}$ pour le système de surface propre Au(110).

En revanche, un comportement similaire à celui de l'énergie interne de vibration, est enregistré, pour les deux systèmes de surfaces alliages ordonnées, vis à vis la variation en fonction du rapport de masses (adsorbat/substrat). En effet, l'énergie libre de vibration est plus importante pour un système de surface alliage ordonnée ayant un rapport de masses (adsorbat / substrat) le plus important.

III. 6.3 Entropie de vibration

La contribution des phonons à l'entropie vibrationnelle, relative au système de surface propre Au(110) ainsi qu'aux deux systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées Au (110) – (1x2) – Pd et Cu(110) – (1x2) – Pd, est représentée sur la figure (III.10) qui vient.

De même que U_{vib} et F_{vib} , l'entropie vibrationnelle, relative aux trois systèmes de surfaces étudiés, présente un comportement identique en fonction de la température (S_{vib} croît avec l'augmentation de la température). Notons que cette croissance est beaucoup plus rapide au-delà de $T = 15$ K. En effet, dans la gamme de température allant de 0 jusqu'à 15 K, l'entropie croît très lentement, et demeure toujours très proche de zéro.

Ce comportement, de l'entropie vibrationnelle, semble être assez logique car à zéro température, seul le niveau d'énergie le plus bas est occupé, l'entropie est donc nulle, car il y a très peu de probabilité d'une transition vers un niveau d'énergie plus élevé. Au fur et à mesure que la température augmente, il y a une augmentation de l'entropie car la probabilité d'une transition vers un autre niveau d'énergie augmente.

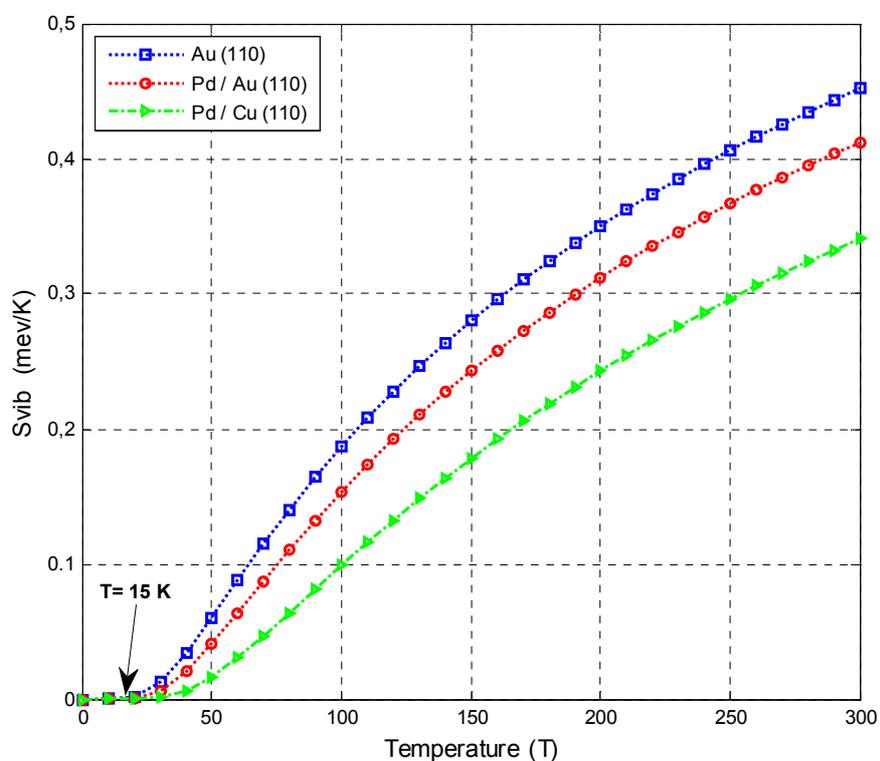


Fig.III.10 : Variation de l'entropie vibrationnelle S_{vib} en fonction de la température.

De plus, pour les trois systèmes de surfaces et sur toute la gamme de température, la contribution des phonons est plus grande pour le système surface propre Au(110) est d'environ 0.45 MeV/K, suivie de celle du système de surface alliage Pd/Au(110) (les atomes de Pd dans la deuxième couche) est d'environ 0.41 MeV/K, puis celle de système de surface alliage ordonnée Pd/Cu(110) est d'environ 0.34 MeV/K.

Par ailleurs, en ce qui concerne les deux systèmes de surface alliages métalliques ordonnées Au(110) – (1x2) – Pd et Cu(110) – (1x2) – Pd; nous pouvons voir que la contribution des phonons à l'entropie vibrationnelle est plus importante dans le premier système que dans le deuxième. La raison revient sûrement à l'accroissement du rapport de masse (adsorbat /substrat), qui passe de 0,55, pour le système de surface Au(110) – (1x2) – Pd, à 1,65 pour le système de surface Cu(110) – (1x2) – Pd , et aussi à la diminution des valeurs des constantes de forces entre premiers et seconds voisins, qui sont $51.2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ et $4.3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ pour le premier système (voir le tableur III.1) et $32.83 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ et $1.24 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ pour le deuxième système [34]. Ce résultat important nous amène à conclure que pour un ensemble de systèmes de surfaces alliages ordonnées, la contribution des phonons à l'entropie vibrationnelle est plus importante dans un système présentant un rapport de masse (adsorbat/substrat) plus bas. Ou bien, en termes de constantes de forces, premiers et seconds voisins, c'est celui pour lequel les constantes de force sont les plus élevées.

III. 6.4 Chaleur spécifique de vibration

La découverte de la notion de chaleur spécifique a entraîné le développement de la thermodynamique, qui consiste à étudier le comportement thermique des corps, les transformations d'énergie au sein d'un système en fonction de la chaleur et du travail. La chaleur spécifique reflète la capacité d'un matériau à accumuler de l'énergie sous forme thermique, pour une masse donnée, quand sa température augmente. De ce fait, une grande capacité thermique signifiera qu'une grande quantité d'énergie peut être stockée moyennant une augmentation relativement faible de la température.

Le transfert de chaleur par le réseau (phonons) est sensible à la capacité de stockage de la chaleur par les phonons du réseau. Cette notion de stockage est couramment associée à la chaleur spécifique. Généralement à partir du spectre vibrationnel nous pouvons remonter à la chaleur spécifique d'un système donnée.

Sur la figure (III.11) ci-dessous sont présentées les courbes montrant la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température, pour les trois systèmes de surfaces Au(110), Au(110) – (1x2) – Pd et Cu(110) – (1x2) – Pd.

A première vue, il est clair que la chaleur spécifique C_{vib} , pour les trois systèmes de surfaces étudiés, révèle un comportement similaire en fonction de la température sur toute la plage allant de 0K jusqu'à 300K. En effet, celle-ci augmente au fur et à mesure que la température augmente. On peut voir que pour des températures au-delà de $T = 20$ K, la chaleur spécifique croît rapidement jusqu'à ce qu'elle devienne constante à des températures plus élevées.

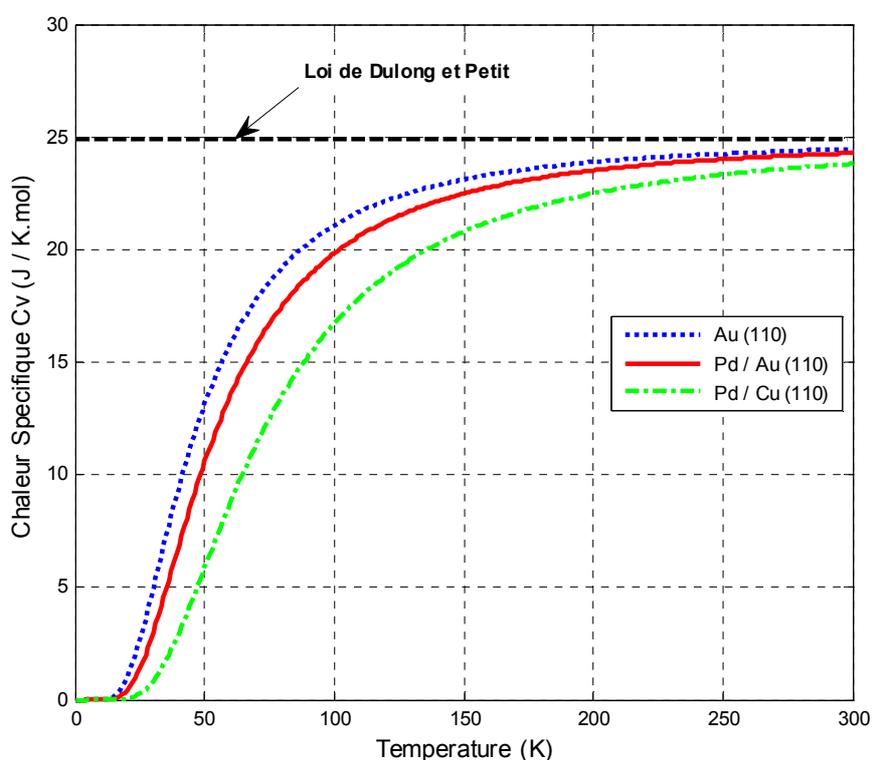


Fig.III.11 : Variation de la chaleur spécifique de vibration C_v en fonction de la température.

En fait, quand la température augmente de plus en plus, C_{vib} approche la limite classique, prédite par la loi de Dulong et Petit, qui vaut $\approx 24.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [35]. Ce comportement est logique car l'augmentation de la température entraîne un peuplement des états de phonons, de ce fait, la chaleur spécifique va augmenter pour atteindre un maximum lorsque les processus à plusieurs phonons deviennent très importants.

Cependant, à basses températures, comme nous le voyons sur la figure (III.11), le modèle d'Einstein prévoit une chaleur spécifique nulle. Ce résultat n'est pas en accord avec les

mesures expérimentales de la chaleur spécifique qui révèle un comportement en T^3 de celle-ci. En effet, d'après le modèle de Debye, la chaleur spécifique à basses températures, c'est-à-dire pour des températures $T \ll T_D$ (où T_D est la température de Debye), la chaleur spécifique de vibration C_{vib} suit une variation en T^3 .

Par ailleurs, à des températures fixes, nous constatons que la contribution des phonons à la chaleur spécifique est faible dans les deux systèmes de surfaces alliages ordonnées par rapport systèmes de surface propre Au(110). Ce résultat reflète essentiellement l'effet de l'adsorption d'atomes, sur des substrats de surface propre, sur la chaleur spécifique vibrationnelle.

D'autre part, en ce qui concerne les deux systèmes de surface alliages métalliques ordonnées, Au(110) – (1x2) – Pd et Cu(110) – (1x2) – Pd, on peut voir que la contribution des phonons à la chaleur spécifique vibrationnelle est plus importante dans le premier système que dans le deuxième. La raison revient sûrement à l'accroissement du rapport de masses (adsorbat /substrat), qui passe de de 0,55, pour le système de surface Au(110) – (1x2) – Pd, à 1,65 pour le système de surface Cu(110) – (1x2) – Pd , et aussi à la diminution des valeurs des constantes de forces, premiers et seconds voisins, qui sont 51.2 J.m^{-2} et 4.3 J.m^{-2} pour le premier système (voir le tableur III. 1) et 32.83 J.m^{-2} et 1.24 J.m^{-2} pour le deuxième système [34]. Ce résultat important nous amène à conclure que pour un ensemble de systèmes de surfaces alliages ordonnées, la contribution des phonons à la chaleur spécifique est plus importante dans le système présentant un rapport de masses (adsorbat/substrat) le plus bas. Ou bien en termes de constantes de forces, premiers et seconds voisins, c'est celui pour lequel les constantes de force sont les plus élevées.

III. 6.5 Excès thermodynamique

Comme précédemment, nous avons calculé la contribution vibrationnelle des systèmes de surface propre et des systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées aux fonctions thermodynamiques en l'absence de celle de volume. Pour en finir, il est intéressant de la comparer à celle du volume. Ici nous présentons nos résultats de l'excès en surface des fonctions thermodynamiques déterminées précédemment. Celui-ci constitue une mesure globale de la quantité par laquelle ces propriétés thermodynamiques, pour un système de surface alliage ordonné donné, diffèrent de celles du volume.

Sur la figure (III.12) ci-dessous, est donné la courbe représentant la variation de l'excès thermodynamique en surface de l'énergie interne vibrationnelle en fonction de la température

sur une plage s'étalant de 0K jusqu'à 300 K, pour le système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd.

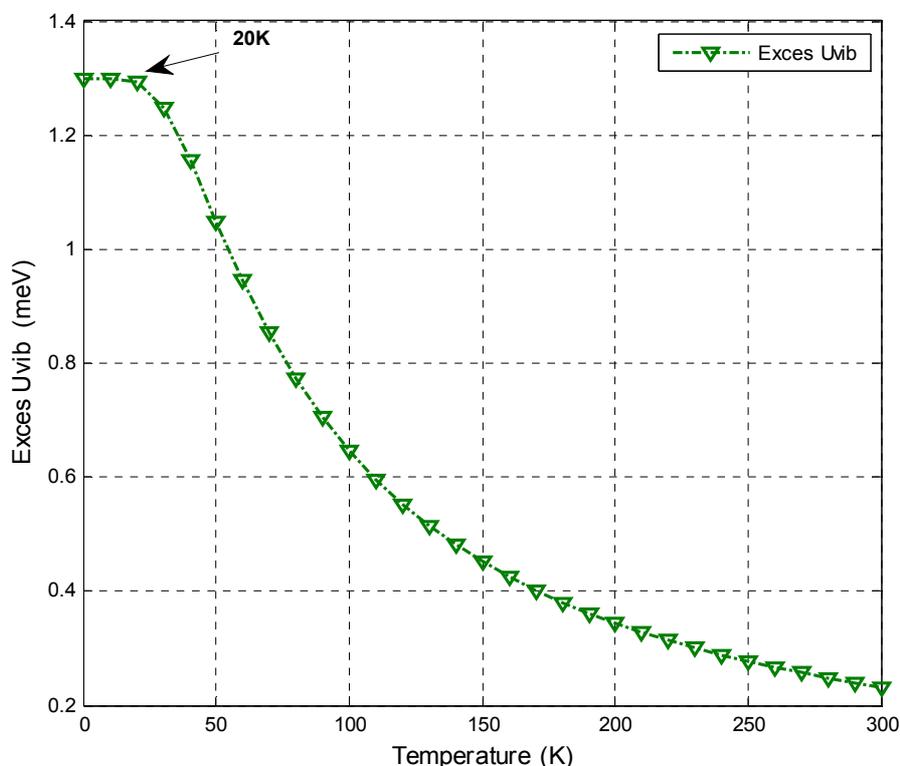


Fig.III.12 : Variation de l'excès de l'énergie interne vibrationnelle en fonction de la température.

Il apparaît sur la figure à première vue que l'excès thermodynamique en surface de l'énergie interne vibrationnelle est inversement proportionnel à la variation de la température. Aux plus basses températures, l'excès sur l'énergie interne ΔU_{vib} est plus important. En effet il demeure presque constant, autour de la valeur 1.3 meV, sur gamme de température allant de 0K jusqu'à 20K. Par la suite, une diminution rapide de l'excès thermodynamique ΔU_{vib} est enregistrée à partir de cette température, qui se poursuit jusqu'à la température ambiante ($T = 300$ K) où elle prend la valeur 0.23 meV.

Par ailleurs, sur la figure (III.13) ci-dessous, est montré la courbe donnant la variation de l'excès thermodynamique en surface de l'énergie libre vibrationnelle en fonction de la température sur une plage s'étalant de 0 K jusqu'à 300 K, pour le système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd.

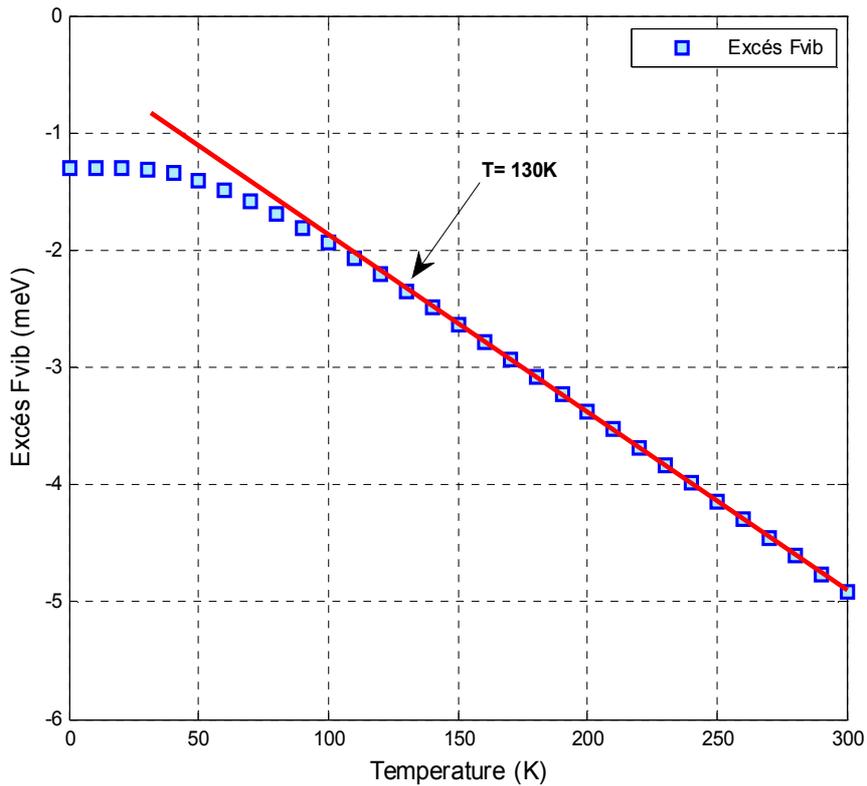


Fig.III.13 : Variation de l'excès de l'énergie libre vibrationnelle en fonction de la température.

Comme première remarque, nous pouvons voir sur la figure (III.13), que l'excès thermodynamique de l'énergie libre vibrationnelle ΔF_{vib} , est inversement proportionnel à la température, de plus, il est négatif. Dans la gamme de température allant de 0 K jusqu'à $T = 50.18$ K, une diminution très lente de la courbe de l'excès en surface est enregistrée, autour de la valeur -1.40 meV.

Au-delà de cette température la diminution devient assez rapide, pour atteindre une valeur de -4.92 meV à la température ambiante. Cependant un comportement linéaire de l'excès thermodynamique en surface de l'énergie libre vibrationnelle ΔF_{vib} apparaît à partir de la température $T = 130$ K.

En résumé, la contribution des atomes Au dans le volume (on pourrait s'attendre à ce que les atomes Au en volume aient la contribution la plus faible) est plus importante que celle de la surface alliage contrairement à ce qui a été observé dans le cas de la figure (III.13). Ceci est dû essentiellement à la coupure des liaisons interatomiques en surface, c'est-à-dire que le nombre de coordination des atomes en surface se retrouve diminué par rapport à celui des atomes en volume.

En effet, le nombre de coordination passe de 18, dans le volume, à 13 en surface, et aussi à l'augmentation de valeurs de constantes de forces, entre premiers et seconds voisins (voir le tableur III.1).

Sur la figure (III.14) ci-dessous, est donné la courbe donnant la variation de l'excès thermodynamique en surface de l'entropie vibrationnelle en fonction de la température, sur une plage s'étalant de 0 K jusqu'à 300 K, pour le système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd.

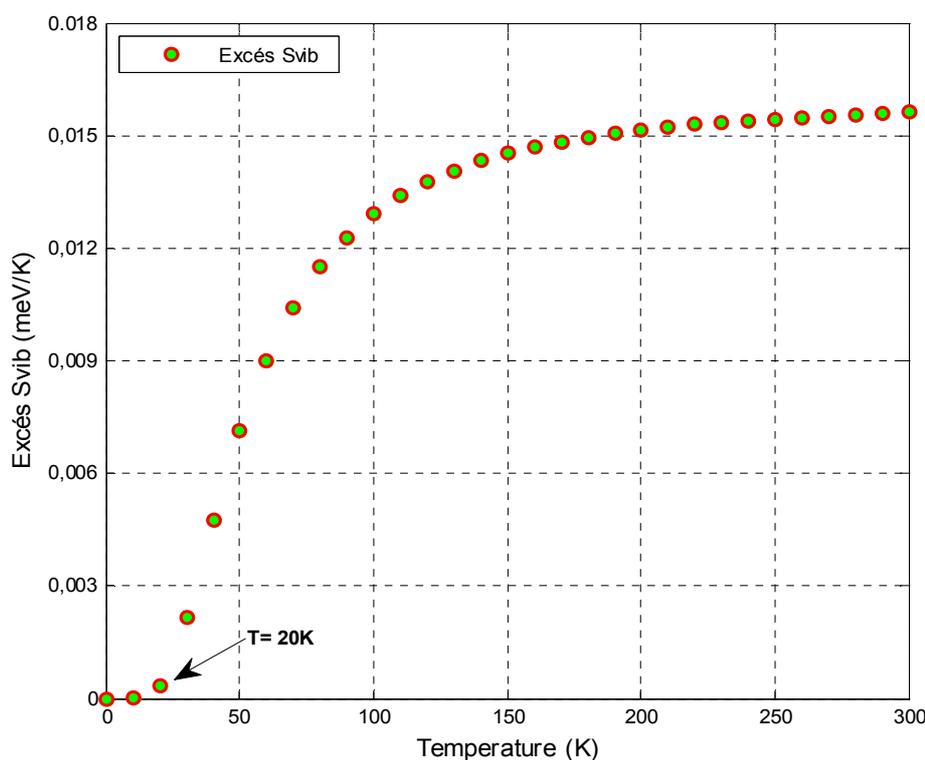


Fig.III.14 : Variation de l'excès de l'entropie vibrationnelle en fonction de la température.

De la figure, nous pouvons voir en particulier comme première remarque que l'excès sur l'entropie ΔS_{vib} augmente au fur et à mesure avec l'augmentation de la température. Cependant, on peut noter que jusqu'à la température $T = 20\text{K}$, l'augmentation est très lente. Par la suite, au-delà de cette température, l'augmentation devient assez rapide, en se poursuivant jusqu'à la température $T = 150\text{K}$, où elle est de nouveau lente pour atteindre une valeur de $0,0156\text{ meV/K}$ à la température ambiante.

En fin, sur la figure (III.15) ci-dessus, est représenté la courbe donnant la variation de l'excès thermodynamique en surface de la chaleur spécifique vibrationnelle en fonction de la

température, sur une plage s'étalant de 0 K jusqu'à 300 K, pour le système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd.

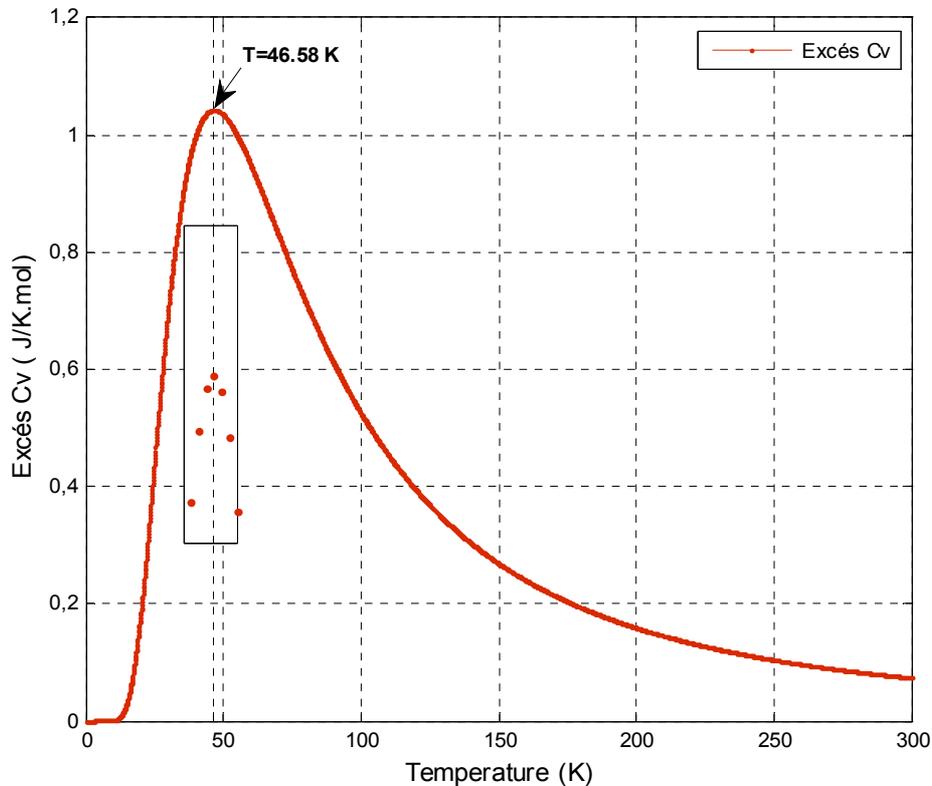


Fig.III.15 : Variation de l'excès de la chaleur spécifique vibrationnelle en fonction de la température.

Comme première remarque, la courbe illustre, sans ambiguïté un résultat net montrant les différences et les similitudes dans les caractéristiques vibrationnelles entre le système de surface alliage métallique ordonné considéré et le volume.

Cependant, la chose la plus remarquable sur la figure (III.15), de l'excès thermodynamique en surface de la chaleur spécifique vibrationnelle ΔC_{vib} , est le large pic qui apparaît à basse température, à $T = 46.58$ K, pour lequel $\Delta C_{vib} = 1.043$ J.mol⁻¹.K⁻¹. Ce pic qui apparaît dans l'évolution de ΔC_{vib} en fonction de la température est caractérisé d'anormal parce que la chaleur spécifique augmente habituellement avec la température, ou reste constante. L'anomalie observée est connue sous le nom d'anomalie de Schottky (selon Walter Schottky). Cette anomalie (appelée aussi pic de Schottky) est un maximum large dans la chaleur spécifique observé dans les systèmes (souvent magnétiques) avec plusieurs niveaux d'énergie discrets. Au fur et à mesure que la température augmente le pic devient lisse, donc un excès faible.

Conclusion

L'application de la méthode de raccordement, dans l'approximation harmonique décrivant toutes les interactions plus proches voisins, nous a permis de caractériser le champ vibrationnel au voisinage du système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1x2) – Pd. En particulier, les courbes de dispersion des phonons de surface ainsi que les spectres des densités d'états vibrationnelles correspondant ont été tracées. Par la suite, à partir du spectre vibrationnel nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques relatives à ce système de surface, à savoir : l'énergie interne de vibration, l'énergie libre de vibration, l'entropie de vibration et la chaleur spécifique. Une évaluation de l'excès en surface correspondant à ces propriétés a été rapportée vers la fin du chapitre.

Nos résultats numériques, pour ce système de surface alliage, présentant un mélange d'atomes Au – Pd dans la deuxième couche atomique, montrent la présence de nouvelles branches de phonons de surface optiques en comparaison avec le système de surface propre Au (110), dont trois branches sont localisées plus haut, au-dessus de la bande des phonons de volume. Quant au calcul des densités d'états vibrationnelles, les résultats ont montrés que le nombre de pics, dus aux déplacements des atomes de Pd, est plus important que celui dus aux déplacements des atomes Au, ce qui justifie que les nouvelles branches de phonons de surface, observées dans les courbes de dispersion, sont dues essentiellement aux vibrations des atomes de Pd dans la direction perpendiculaire à la surface du mélange Pd – Au. L'origine de cette différence dans la contribution vibrationnelle atomiques est due essentiellement au fait que l'énergie de surface des atomes de Pd ($\approx 2.04 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) est plus grande que celle des atomes Au ($\approx 1.63 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$). Par ailleurs, nous avons constaté aussi sur les courbes de la densité d'états, que celle-ci commence à se rapprocher de celle du volume à partir de la quatrième couche atomique.

Par ailleurs, en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques relatives à ce système de surface, les résultats ont montré la sensibilité de ces propriétés aux valeurs des constantes de forces ainsi qu'au rapport de masse entre l'adsorbat et le substrat. Pour la chaleur spécifique, une comparaison avec le système de surface alliage ordonnée Pd/Cu(110), nous a permis de conclure que pour un ensemble de systèmes de surfaces alliages ordonnées, la contribution des phonons à la chaleur spécifique est plus importante dans le système présentant un rapport de masse (adsorbat/substrat) plus bas. Ou bien en termes de constantes de forces, premiers et seconds voisins, c'est celui pour lequel les constantes de force sont les plus élevées.

Références

- [1] W. Fei, A. Kara and T. S. Rahman, *Phys. Rev. B.* **61**, 16105 (2000).
- [2] I. Yu. Sklyadneva, G. G. Rusina and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B.* **68**, 045413 (2003).
- [3] T. Wei, J. Wang and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C.* **111**, 8781 (2007).
- [4] Y. Lu, M. Przybylski, W. H. Wang, L. Yan, Y. Shi, J. Barthel and J. Kirschner, *J. Appl. Phys.* **101**, 103901 (2007).
- [5] Y. Robach, M. Abel and L. Porte, *Surf. Sci.* **526**, 248 (2003).
- [6] A. de Siervo, E.A. Soares, R. Landers and G.G. Kleiman, *Phys. Rev. B.* **71**, 115417 (2005).
- [7] J. P. Reilly, C. J. Barnes, N. J. Price, R. A. Bennett, S. Poulston, P. Stone and M. Bowker, *J. Phys. Chem. B.* **103**, 6521(1999).
- [8] A. M. El-Aziz and L. A. Kibler, *J. Electroanal. Chem.* **534**, 107 (2002).
- [9] P. J. Schäfer and L. A. Kibler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15225 (2010).
- [10] D. Yuan, X. Gong and R. Wu, *Phys. Rev. B.* **78**, 035441 (2008).
- [11] B. S. Mun, C. Lee, V. Stamenkovic, N. M. Markovic and P. N. Ross, *Phys. Rev. B.* **71**, 115420 (2005).
- [12] C.-W. Yi, K. Luo, T. Wei and D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 18535 (2005).
- [13] Y. Ding, F. Fan, Z. Tian and Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12480 (2010).
- [14] C. Höfner and J. W. Rabalais, *Surf. Sci.* **400**, 189 (1998).
- [15] D.S. Martin, N.P. Blanchard and P. Weightman, *Surf. Sci.* **532–535**, 1 (2003).
- [16] P. Dolle, R. Baudoing-Savois, M. De Santis, M.C. Saint-Lager, M. Abel, J.C. Bertolini and P. Delichère, *Surf. Sci.* **518**, 1 (2002).
- [17] N.J. Almond, N.P. Blanchard, D. S. Martin and P. Weightman, *phys. stat. sol. (c)*, **2**, 4003 (2005); S. Kheffache, R. Chadli and A. Khater, *Int. J. Mod. Phys. B*, **30**, 1650126 (2016).
- [18] K. Stahrenberg, Th. Herrmann, N. Esser and W. Richter, *Phys. Rev. B.* **65**, 035407 (2001).
- [19] R. Heid and K.-P. Bohnen, editor: A.A. Maradudin, *Phys. Reports.* **387**, 151 (2003).
- [20] I. Atanasov and M. Hou, *Surf. Sci.* **603**, 2639 (2009).
- [21] D. S. Martin, N. P. Blanchard and P. Weightman, *Phys. Rev. B.* **69**, 113409 (2004).
- [22] E.J. Wu, G. Ceder and A. van de Walle, *Phys. Rev. B.* **67**, 134103 (2003).
- [23] S. L. Chaplot, R. Mittal and N. Choudhury, *Thermodynamic Properties of solids, Experiment and Modeling*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, Great Britain (2010).
- [24] S. K. Jaćimovski, J. P. Šetrajčić, M.S. Jaćimovski and V.V. Stojanović, *Acta Physica Polonica. A.* **126**, 811 (2014).
- [25] K. Liu and S. Gao, *Phys. Rev. B.* **74**, 195433 (2006).
- [26] J. Sun, J. B. Hannon, G. L. Kellogg and K. Pohl, *Phys. Rev. B.* **76**, 205414 (2007).
- [27] J. Braun, P. Ruggerone, G. Zhang, J. P. Toennies and G. Benedek, *Phys. Rev. B.* **79**, 205423 (2009).
- [28] H. Schober and S. Rols, *Collection SFN.* **10**, 3-136 (2010).
- [29] S. Durukanoglu, A. Kara and T.S. Rahman, *Phy. Rev. B.* **67**, 235405 (2003).
- [30] A. Kara and T. S. Rahman, *Surf. Sci. Reports.* **56**, 159 (2005).
- [31] H. Yildirim, A. Kara and T. S. Rahman, *Surf. Sci.* **600**, 484 (2006).
- [32] W. Fei, A. Kara and T.S. Rahman, *Phys. Rev. B* **61**, 16116 (2000).
- [33] Handan Yildirim, Abdelkader Kara and Talat S Rahman, *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 084220 (14pp) (2009).
- [34] R. Chadli, A. Khater and R. Tigrine, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **57**, 21303 (2012).
- [35] H.L. Yu, G.W. Yang, Y. Xiao, X.H. Yan, Y.L. Mao, Y.R. Yang and Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **417**, 272 (2006).

*" Quand on fait ce qu'on peut, on fait ce
qu'on doit "*

Madeleine de Scudery



Propriétés thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonnée $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R^{30} - \text{Pd}$

Sommaire

Introduction

IV.1 Description et stabilité de la surface alliage étudiée

IV.3 Etats de phonons de surface du système surface alliage considéré

IV.3.1 Etude dynamique en volume loin de la surface alliage ordonnée

IV.3.2 Dynamique vibrationnelle de la surface propre Au (111)

IV.3.3 Dynamique vibrationnelle de la surface alliage $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R^{30} - \text{Pd}$

IV.4 Résultats et discussion

IV.4.1 Propriétés vibrationnelles

IV.4.2 Propriétés thermodynamiques

Conclusion

Introduction

Il a été largement bien établi que la surface d'un solide (en particulier une surface alliage), représentant l'interface de contact avec le milieu environnant, introduit des différences dans les propriétés par rapport à celles du volume. Au cours des deux dernières décennies, les études concernant ces systèmes de surface alliage ont attiré une grande partie de l'attention des chercheurs [1-5].

Il est bien connu que, des calculs précis et fiables des fonctions thermodynamiques constituent une approche fondamentale pour comprendre les propriétés thermiques des systèmes de surface alliage métalliques. En particulier, la stabilité structurale de ces systèmes de surface, la tendance au désordre, et la capacité de subir des changements morphologiques et des transitions de phases, sont parmi quelques-unes des caractéristiques qui peuvent être explorées et déterminées à partir de la connaissance des propriétés thermodynamiques de ces systèmes [6-7].

En effet, par exemple, dans la référence [8], il a été rapporté que dans les matériaux subissant une transition de phase martensitique, la contribution vibrationnelle à l'entropie est dominante. Aussi, l'entropie vibrationnelle a été trouvée à en être significative dans l'autodiffusion du Si (silicium) impliquant le mécanisme d'échange concerté. De plus, dans les considérations de stabilité des structures de surface, l'entropie vibrationnelle joue un rôle plus petit, mais critique.

L'une des questions fondamentales de la science des surfaces, à l'heure actuelle, est l'analyse des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques de ces systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées et de comprendre comment qu'ils diffèrent de celles du volume. C'est l'objectif de ce chapitre, dans lequel nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermodynamiques dans le système de surface alliage métallique ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd.

En principe, nous allons dans un premier temps, reproduire les résultats apparus dans la référence [9], avec la seule différence est que cette fois-ci, les fréquences vibrationnelles sont déterminées en unité réelle (en *meV*) et non pas en unité normalisée. Par la suite les résultats obtenus seront exploités et utilisés dans le calcul des propriétés thermodynamiques relatives au système de surface alliage métallique ordonnée étudié.

En particulier, nous examinons comment ces propriétés peuvent différer de celles du volume et de celles du système de surface propre Au(111). Nous verrons aussi comment ces propriétés sont influencées par le nombre de coordination ainsi que les valeurs des constantes de force.

IV.1 Description et stabilité de la surface alliage étudiée

Une surface alliage est un mélange de métaux sur un substrat homogène, habituellement une surface atomique plate d'un monocristal monométallique. Un ou plusieurs métaux extérieurs sont déposés sur ce cristal et mélangés les uns avec les autres ou avec le métal de base. Ceci est le plus souvent intentionnellement favorisé par le recuit thermique. Généralement, une surface alliage est limitée à quelques couches atomiques et du point de vue de la science de surface, les propriétés correspondantes peuvent généralement être décomposées en caractéristiques sur une à trois couches [10].

Le dépôt en phase vapeur d'atomes de Palladium, sur le substrat de surface Au(111) dans un vide ultra poussé (ultrahigh vacuum ;UHV), suivi d'un recuit sur une gamme de température du substrat allant de 150 K à 650 K, conduit à un système de surface alliage métallique ordonnée [11]. Dans les travaux de Koel et al., ont indiqué que le processus de croissance des atomes de Palladium, sous vide, sur la surface propre Au(111) dépend fortement de la température du substrat [12-13].

L'évolution des spectres de la spectroscopie d'électrons Auger (Auger Electron Spectroscopy ;AES) a suggéré qu'à une température du substrat de 150 K, une couche supérieure de Pd pur est formée sur la surface propre Au(111). Par la suite, et lorsque la température de croissance du substrat est portée à 500 K, un mélange spécifique d'atomes d'Or et de Palladium est indiqué par les données de la spectrométrie de diffusion d'ion à faible énergie (Low-energy ion scattering spectroscopy ; LEISS) [14]. Cependant, il convient de noter que la formation de l'alliage Pd – Au a été observée et détectée même à la température ambiante.

D'autre part, Baddeley et al. [15], Chen et al. [16], et Atanasov et Hou [17], ont rapporté, dans leurs résultats, qu'une surface alliage ordonnée Pd/Au(111), pour des températures de recuit appropriées du substrat d'Or ($T \gtrsim 500$ K), une surface alliage ordonnée apparaît qui exhibée une périodicité $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ comme il est montrée sur la figure (IV.1) ci-dessous.

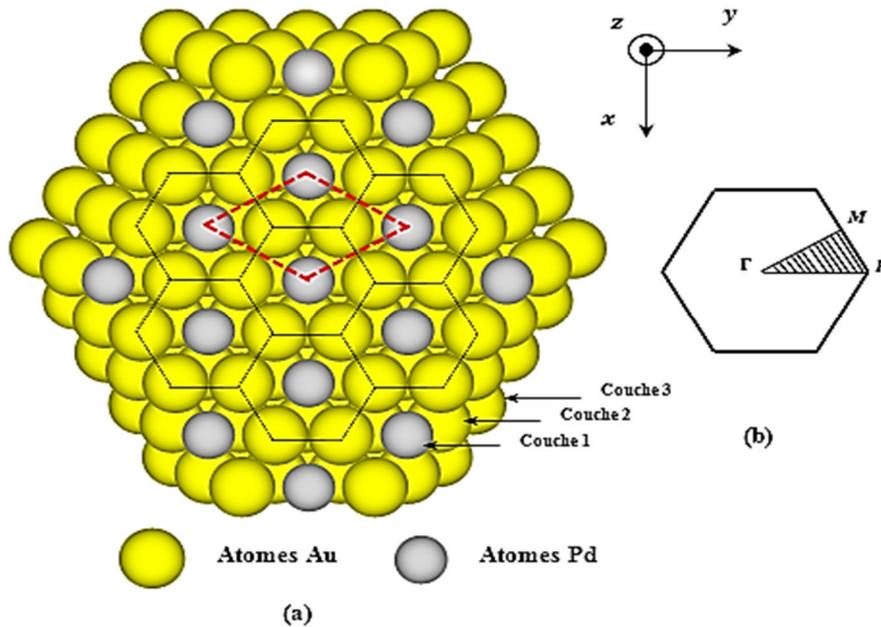


Fig.IV.1 : (a) Schéma représentatif de la surface alliage Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd avec la cellule élémentaire correspondant ; (b) Première zone de Brillouin du réseau réciproque correspondant, comprenant la notation des points de hautes symétries ; la surface hachurée est la partie irréductible.

Notez que ce système de surface alliage métallique ordonné présente une structure stable entre 500 K et 600 K, où la concentration d’atomes de Palladium est de $1/3$ ML, qui correspond alors à une couche de mélange composée d’un alliage riche en Or. Cet enrichissement est dû à la tendance à se mélanger entre les atomes de Pd et Au ainsi qu’à la différence dans les énergies libres de surface, du moment que l’énergie libre de surface pour l’Or (1.626 J/m^2) est inférieure à celle du Pd (2.043 J/m^2).

IV. 2 Etats de phonons de surface du système surface alliage considéré

Dans cette section, nous allons présenter, en général, les principaux détails de calcul concernant la dynamique vibrationnelle dans le système de surface alliage métallique ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd. En principe, nous allons suivre une démarche analogue à celle considérée pour le système de surface alliage métallique ordonnée Au(110) – (1×2) – Pd, traité dans le troisième chapitre, dans laquelle nous commençons tout d’abord par la dynamique vibrationnelle des atomes d’Or dans le volume ensuite on passe au système de surface propre Au(111), puis, on termine par le système de surface alliage métallique ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd.

IV. 3. 1 Etude dynamique en volume loin de la surface alliée ordonnée

L'environnement atomique d'un atome d'Or en volume, suivant la direction $[111]$, est représenté sur la figure (IV.2) ci-dessous.

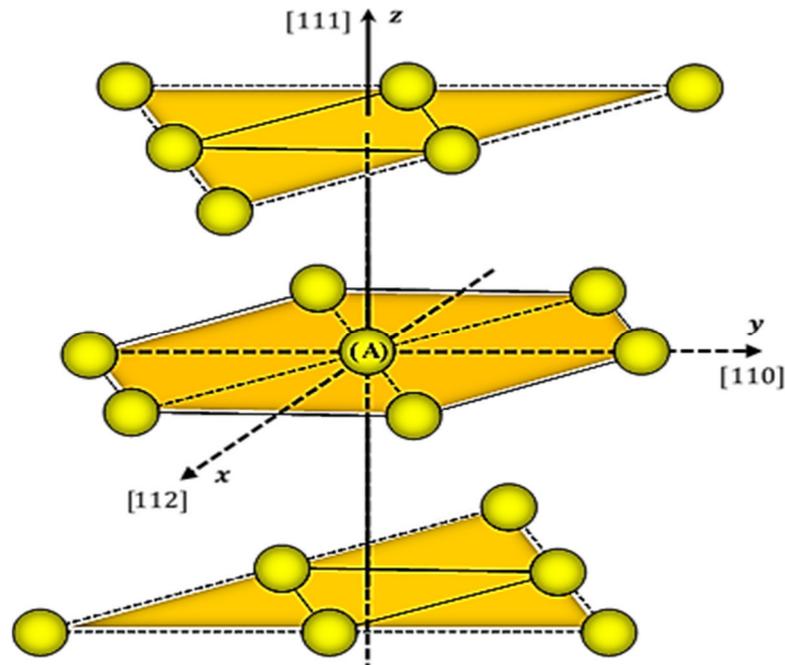


Fig.IV.2 : Environnement atomique d'un atome d'or en volume jusqu'au deuxième voisins suivant la direction $[111]$.

Comme nous pouvons l'apercevoir, dans cette représentation, un atome d'or est entouré par 12 premiers voisins, situés à une distance $a/\sqrt{2}$ (a étant la distance interatomique), et 6 seconds voisins, se trouvant à une distance a .

Le repère orthogonal choisi ici peut être défini comme suit :

- L'axe (ox) coïncide avec la direction $[112]$, c'est-à-dire la direction parallèle à la surface alliée ;
- L'axe (oy) est selon la direction $[110]$, c'est-à-dire selon la direction parallèle à la surface alliée ;
- L'axe (oz) est suivant la direction $[111]$, c'est-à-dire selon la direction perpendiculaire à la surface alliée.

L'écriture des équations de mouvement (I.4), pour l'atome d'or (A), de la figure (IV.2), permet de caractériser la dynamique vibrationnelle dans la région de volume loin du défaut de surface alliée ordonnée considéré. Suivant les trois directions cartésiennes (x, y et z), on retrouve le système d'équations de mouvement suivant :

$$\begin{aligned}
 & [\Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) + 3 \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x + (1/6) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + \\
 & (2\lambda_0/3)(\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x}) + (1/3)(1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_y) (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})] u_x(A) + \\
 & [(\sqrt{3}/6) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - \sqrt{3} \sin \varphi_y \sin 3\varphi_x - (\sqrt{3}/3) \lambda_0 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} - \\
 & \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})] u_y(A) + [(\sqrt{2}/3) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - (\sqrt{2}/3)(1 + \\
 & \lambda_0 \cos 2\varphi_y) (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x}) + (\sqrt{2}\lambda_0/3) (\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x})] u_z(A) = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & [(\sqrt{3}/6) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - \sqrt{3} \sin \varphi_y \sin 3\varphi_x - (\sqrt{3}/3) \lambda_0 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} - \\
 & \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})] u_x(A) + [\Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) + \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x + 2\cos 2\varphi_y + (1/2) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \\
 & \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + \lambda_0 \cos 2\varphi_y (\zeta e^{i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i2\varphi_x})] u_y(A) + [(\sqrt{6}/3) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \\
 & \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + (\sqrt{6}/3) \lambda_0 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})] u_z(A) = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & [(\sqrt{2}/3) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - (\sqrt{2}/3)(1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_y) (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x}) + \\
 & (\sqrt{2}\lambda_0/3)(\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x})] u_x(A) + [(\sqrt{6}/3) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + \\
 & (\sqrt{6}/3) \lambda_0 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})] u_y(A) + [\Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) + \\
 & (4/3) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + (\lambda_0/3)(\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x}) + (2/3)(1 + \\
 & \lambda_0 \cos 2\varphi_y) (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})] u_z(A) = 0 \tag{IV.1}
 \end{aligned}$$

Avec :

$\Omega^2 = \frac{m_{Au}}{k_1} \omega^2$: est la fréquence normalisée ;

$\lambda_0 = \frac{k_2}{k_1}$: est le rapport des constantes de force entre premiers et seconds voisins k_1, k_2 ;

ζ : est un facteur de phase générique pour la surface, satisfaisant la condition d'évanescence suivant la direction cartésien z .

Le système d'équations (IV.1), peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$[D(\Omega^2, e^{i\varphi_x}, e^{i\varphi_y}, \zeta, \lambda_0)] |u\rangle = 0 \tag{IV.2}$$

Dans cette équation, D représente la matrice dynamique en volume de taille (3x3).

Pour que le système matriciel homogène (IV.2) ait des solutions non triviales il faut que son déterminant soit nul, soit :

$$\det[\Omega^2 I - D(e^{\varphi_x}, e^{\varphi_y}, \zeta, \lambda_0)] = 0 \quad (\text{IV.3})$$

En simplifiant cette équation, en mettant les termes en ζ à part et dans l'ordre croissant, on obtient une équation caractéristique séculaire de degré 6 en ζ , donnée par :

$$A_0 + A_1\zeta + A_2\zeta^2 + A_3\zeta^3 + A_4\zeta^4 + A_5\zeta^5 + A_6\zeta^6 = 0 \quad (\text{IV.4})$$

Dans laquelle A_n sont des coefficients donnés en fonctions de Ω , φ_x, φ_y , et λ_0 .

Par ailleurs, la symétrie de notre modèle en volume permet d'apercevoir que si ζ est solution de l'équation (IV.4), le facteur de phase ζ^{-1} l'est aussi. Ainsi, afin de satisfaire la condition d'évanescence qui est $\zeta < 1$, on ne doit prendre que les trois valeurs physiquement acceptables pour ζ parmi les racines de l'équation (IV.4). Le champ d'évanescence est alors rigoureusement déterminé en volume pour le système de surface alliage métallique ordonnée considéré $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$, puisque ces solutions constituent dans l'espace $\{\Omega, \varphi_x, \varphi_y\}$ la base des modes évanescents.

IV. 3. 2 Dynamique vibrationnelle de la surface propre Au (111)

La figure (IV.3) ci-dessous schématise l'environnement atomique du système de surface propre $\text{Au}(111)$. La présence de cette surface, dans un solide cristallin, brise la symétrie de translation de celui-ci suivant la direction normale à la surface, par conséquent la dynamique vibrationnelle d'un tel système de surface serait différente de celle du volume.

Les équations de mouvement (I. 4) sont écrites pour les atomes (A), (B), et (C) de la figure (IV. 3). Ces atomes sont choisis de telle sorte qu'ils appartiennent aux régions définies par la méthode de raccordement, à savoir une région de défaut (premier plan atomiques de la surface), une région de raccordement (deuxième plan atomique), et une région de volume (dès le troisième plan atomique à partir de la surface).

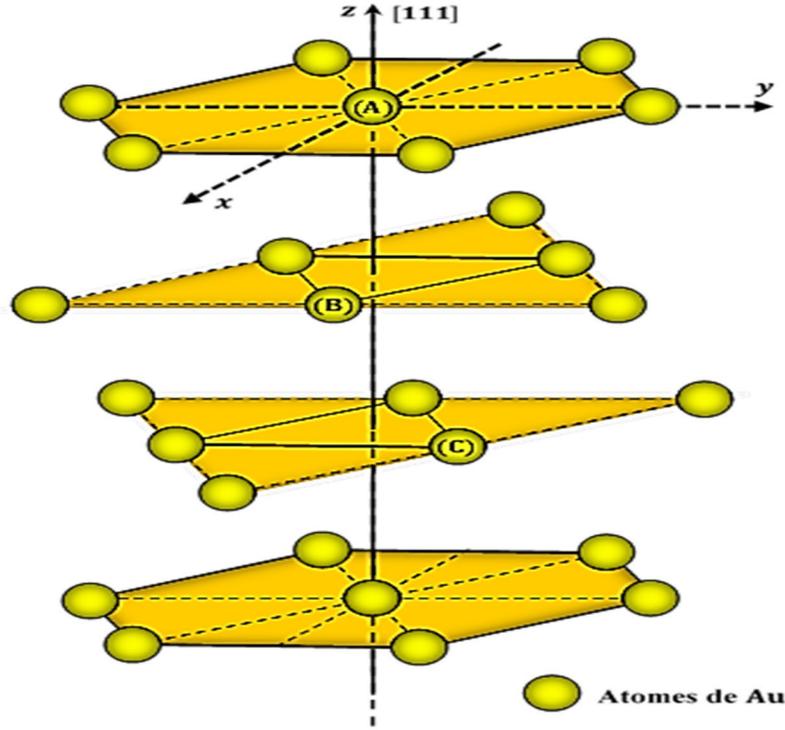


Fig.IV.3 : Schéma représentatif de l'environnement atomique de la surface propre Au(111), montrant les atomes (A), (B), et (C) pour lesquels les équations de mouvement sont écrites.

L'ensemble des équations de mouvement vibrationnel des atomes, relatives à ce système de surface, constitue un système linéaire contenant plus d'inconnues que d'équations, qu'on peut mettre sous la forme matricielle suivante :

$$[M_d(Sp)]|U(Sp)\rangle = |0\rangle \quad (IV.5)$$

avec :

$$M_d(Sp) = \begin{bmatrix} d_1 & d_2 & d_0 & d_3 & d_4 & d_5 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_2 & d_6 & d_0 & d_4 & d_7 & d_8 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_9 & d_5 & d_8 & d_{10} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_0 & d_{16} & d_{17} & d_{18} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{12} & d_{19} & d_{20} & d_{15} & d_{21} & d_0 & d_{17} & d_{22} & d_{23} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{13} & d_{20} & d_{24} & d_0 & d_0 & d_{25} & d_{18} & d_{23} & d_{26} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_0 & d_{27} & d_{28} & d_{29} & d_{30} & d_{15} & d_0 & d_{31} & d_{32} & d_{33} \\ d_0 & d_0 & d_0 & d_{28} & d_{34} & d_{35} & d_{15} & d_{36} & d_0 & d_{32} & d_{37} & d_{38} \\ d_0 & d_0 & d_0 & d_{29} & d_{35} & d_{39} & d_0 & d_0 & d_{40} & d_{33} & d_{38} & d_{41} \end{bmatrix}$$

Et :

$$\begin{aligned} \dim [M_d(Sp)] &= (9 \times 12), \\ \dim |U(Sp)\rangle &= (12 \times 1), \\ \dim |0\rangle &= (9 \times 1). \end{aligned}$$

Les éléments de la matrice dynamique $M_d(Sp)$ sont définis dans l'annexe.

IV. 3. 3 Dynamique vibrationnelle de la surface alliage Au(111) – $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ – Pd

Sur la figure (IV.4) ci-dessous, représentant le système de surface alliage métallique ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, apparaissent les atomes (A), (B), (C), (D), et (E) pour lesquels les équations de mouvement (I.4) sont écrites.

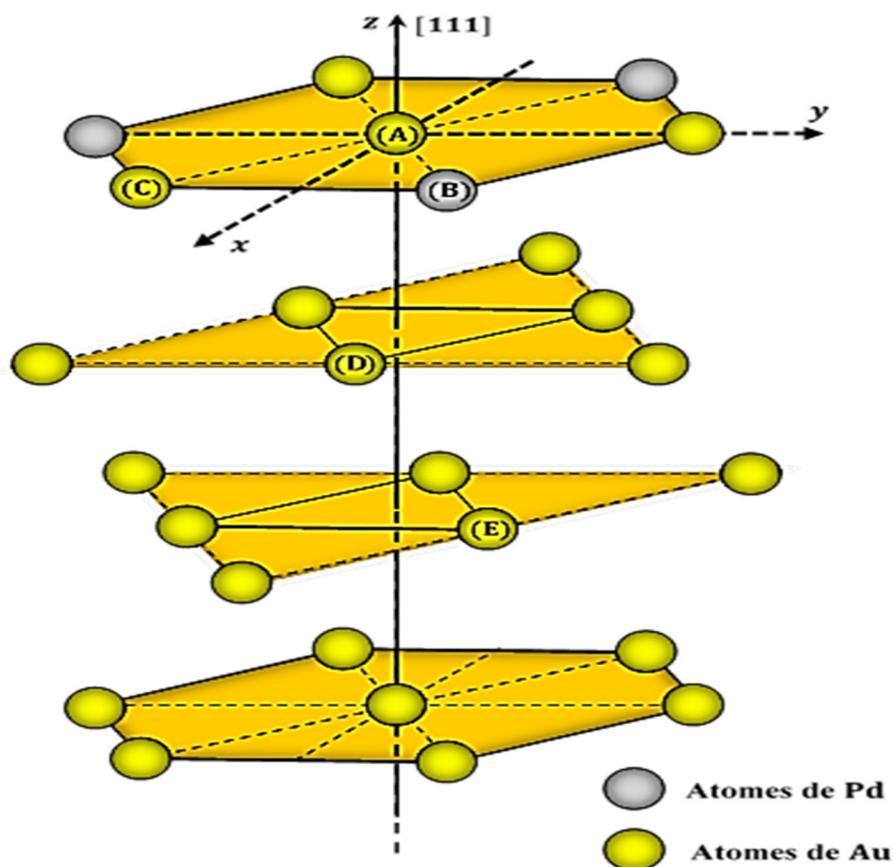


Fig.IV.4 : Schéma représentatif de l'environnement atomique de la surface alliage ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, montrant les atomes (A), (B), et (C), (D), et (E), pour lesquels les équations de mouvement sont écrites.

L'ensemble des équations de mouvement vibrationnel des atomes, relatives à ce système de surface alliage, constitue un système linéaire contenant plus d'inconnues que d'équations, qu'on peut mettre sous la forme matricielle suivante :

$$[M_d(Sa)]|U(Sa)\rangle = |0\rangle \quad (\text{IV. 6})$$

$$\text{où : } M_d(Sa) = \begin{bmatrix} d_1 & d_0 & d_0 & d_2 & d_3 & d_0 & d_4 & d_5 & d_0 & d_6 & d_7 & d_8 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_9 & d_0 & d_3 & d_{10} & d_0 & d_5 & d_{11} & d_0 & d_7 & d_{12} & d_{13} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_{14} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_8 & d_{13} & d_{15} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{16} & d_{17} & d_0 & d_{18} & d_0 & d_0 & d_{19} & d_{20} & d_0 & d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{17} & d_{24} & d_0 & d_0 & d_{18} & d_0 & d_{20} & d_{25} & d_0 & d_{22} & d_{26} & d_{27} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_{28} & d_0 & d_0 & d_0 & d_{23} & d_{27} & d_{29} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{30} & d_{31} & d_0 & d_{32} & d_{33} & d_0 & d_{34} & d_0 & d_0 & d_{35} & d_{36} & d_{37} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{31} & d_{38} & d_0 & d_{33} & d_{39} & d_0 & d_0 & d_{34} & d_0 & d_{36} & d_{40} & d_{41} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_{14} & d_{37} & d_{41} & d_{42} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{43} & d_0 & d_{44} & d_{45} & d_{46} & d_{47} & d_{48} & d_{49} & d_{50} & d_{51} & d_{52} & d_{53} & d_{54} & d_{55} & d_{56} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_0 & d_{46} & d_{57} & d_{58} & d_{49} & d_{49} & d_{60} & d_{52} & d_{61} & d_{62} & d_{55} & d_{63} & d_{64} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{44} & d_0 & d_{65} & d_{47} & d_{58} & d_{66} & d_{50} & d_{60} & d_{67} & d_{53} & d_{62} & d_{68} & d_{56} & d_{64} & d_{69} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_{70} & d_{71} & d_{72} & d_{73} & d_{74} & d_0 & d_{75} & d_{76} & d_{77} \\ d_0 & d_{71} & d_{78} & d_{79} & d_{74} & d_{80} & d_0 & d_{76} & d_{81} & d_{82} \\ d_0 & d_{72} & d_{79} & d_{83} & d_0 & d_0 & d_{84} & d_{77} & d_{82} & d_{85} \end{bmatrix}$$

Et :

$$\begin{aligned} \dim [M_d(Sa)] &= (15 \times 18); \\ \dim |U(Sa)\rangle &= (18 \times 1); \\ \dim |0\rangle &= (15 \times 1). \end{aligned}$$

Les éléments de la matrice $M_d(Sa)$ sont définis dans l'annexe.

Comme on le voit, le système d'équations retrouvé (IV.6) est rectangulaire et difficile à résoudre du moment qu'il contient plus d'inconnues (18 inconnues) que d'équations (15 équations). L'application de la méthode de raccordement permet de surpasser ce problème. En suivant la même démarche vue dans le troisième chapitre, le vecteur déplacement atomique $|U(Sa)\rangle$ peut être réécrit sous forme :

$$|U(Sa)\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (IV.7)$$

où, I_d est une matrice identité de dimension (12 x 12) ; et R_1 , et R_2 sont des sous matrices carrées de dimensions (3 x 3) données par :

$$R_1 = \begin{bmatrix} \zeta_1^2 A(1,1) & \zeta_2^2 A(1,2) & \zeta_3^2 A(1,3) \\ \zeta_1^2 A(2,1) & \zeta_2^2 A(2,2) & \zeta_3^2 A(2,3) \\ \zeta_1^2 A(3,1) & \zeta_2^2 A(3,2) & \zeta_3^2 A(3,3) \end{bmatrix}$$

$$R_2 = \begin{bmatrix} \zeta_1^3 A(1,1) & \zeta_2^3 A(1,2) & \zeta_3^3 A(1,3) \\ \zeta_1^3 A(2,1) & \zeta_2^3 A(2,2) & \zeta_3^3 A(2,3) \\ \zeta_1^3 A(3,1) & \zeta_2^3 A(3,2) & \zeta_3^3 A(3,3) \end{bmatrix}$$

En mettant $M_R = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \end{bmatrix}$, le système d'équation (IV.7) peut s'exprimer à l'aide de cette matrice comme suit :

$$|U(Sa)\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = M_R \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (IV.8)$$

En se servant de cette relation, on peut réécrire le système d'équations (IV.6) de la manière suivantes :

$$[M_d(Sa)(15 \times 18)] \cdot [M_R(18 \times 15)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (IV.9)$$

Soit encore ;

$$[M_s(15 \times 15)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (IV.10)$$

où la matrice M_s est définie comme étant le produit matriciel des deux matrices $M_d(Sa)$ et M_R .

A partir de là, et pour des valeurs des rapport de constantes de forces, les modes propres de phonons de surface localisés au voisinage de la surface alliage métallique ordonnée, Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, sont déterminés à l'aide de la relation de compatibilité suivante :

$$\det[M_s(15 \times 15)] = 0 \quad (IV.11)$$

Quant aux densités d'états vibrationnelles, elles sont calculées, numériquement par site atomique, dans les deux couches atomiques externes, en utilisant le formalisme des fonctions de Green dans l'espace réel basé sur l'équation (I.15), que nous avons donné précédemment au chapitre I. Les LDOS sont normalisées et données en fonction de la fréquence réelle (en *meV*) dans la première zone de Brillouin.

Une fois que les fréquences vibrationnelles des phonons de surface sont déterminées avec leurs densités d'états correspondantes, les propriétés thermodynamiques peuvent être calculées facilement, dans le cadre de l'approximation harmonique, en se servant des équations (III.15), (III.16), (III.17), et (III.18), données précédemment dans le troisième chapitre.

IV. 4 Résultats et discussion

IV. 4. 1 Propriétés vibrationnelles

Les résultats de cette étude dynamique apparaissent dans la référence [9], l'intérêt de reproduire ces résultats a pour but de connaître la densité d'état. Cette dernière est nécessaire pour le calcul des fonctions thermodynamiques que nous verrons par la suite (section IV.4.2), afin de compléter les résultats de la référence [9].

Nous avons représenté, sur les figures (IV.5) et (IV.6) ci-dessous, les états de phonons de surface relatifs, respectivement, au système de surface propre Au(111), et au système de surface alliage métallique ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, suivant les trois directions de hautes symétries $\overline{\Gamma M}$, \overline{MK} , et $\overline{K\Gamma}$.

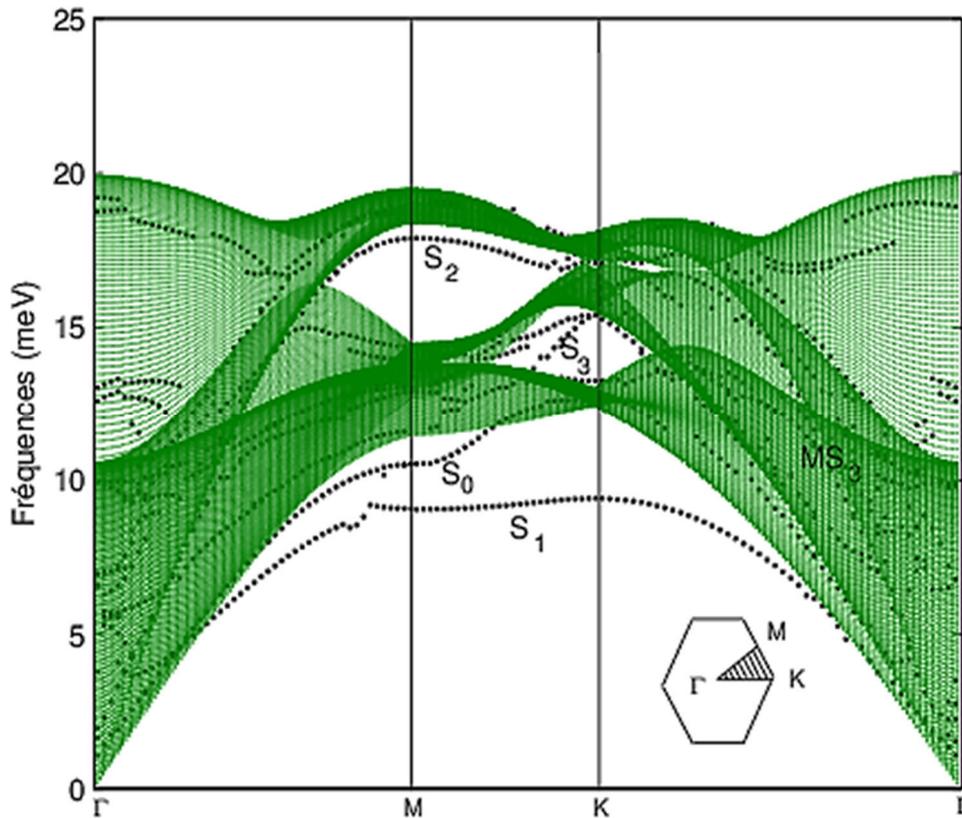


Fig.IV.5 : Courbes de dispersion des phonons calculées pour le système de surface propre **Au(111)** avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

Tel qu'il a été discuté dans la référence [9], les résultats pour le système de surface propre Au(111), figurant dans la figure (IV.5), montrent deux branches de phonons de surface, S_1 et S_2 , localisées sous la bande des phonons de volume, dont la plus basse d'entre elles correspond à la branche de Rayleigh. Au voisinage du point Γ , soit aux plus grandes

longueurs d'onde, ce mode correspond essentiellement aux déformations vibrationnelles verticales de la surface propre. Cependant, aux plus petites longueurs d'ondes, son caractère vibrationnelle peut changer de manière significative. Notons que, la branche S_1 , que nous retrouvons ici est comparable à celle calculée précédemment par Heid et al., pour le même système, en utilisant des méthodes *ab initio* sous la même appellation S_1 [18].

Par ailleurs, nous avons enregistré également une branche de résonance dans la première moitié de l'intervalle $\overline{\Gamma M}$, près de la limite inférieure de la bande des phonons de volume, qui devient une branche de phonon de surface dans la deuxième moitié de cet intervalle. Nos résultats théoriques montrent aussi une résonance dans l'intervalle $\overline{K\Gamma}$ près de la limite inférieure de la bande des phonons de volume, dans la référence [18] c'est une branche de phonon de surface.

D'autre part, des branches de phonons de surface sont observées à des énergies plus élevées, situées dans les deux régions de gaps. Ces branches, sont également comparables aux branches S_2 et S_3 obtenues dans la référence [19], mais, elles sont situées dans nos résultats à des énergies plus élevées. D'une manière générale, l'ensemble de nos résultats numériques, retrouvés pour le système de surface propre Au(111), sont favorablement comparables, d'une part, aux résultats théoriques de la référence [18], et d'autre part, aux résultats expérimentaux donnés par Harten et al. [19].

Sur la figure (IV.6) qui suit, nous présentons nos calculs correspondants aux phonons de surface de la surface alliage ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd. La branche de Rayleigh pour la surface Au(111) est maintenue et modifiée seulement très légèrement pour la surface alliage. Tandis que, les branches de phonons, S_2 et S_3 , observées dans les deux gaps d'énergie, sont fortement modifiées par la présence des atomes de palladium dans la couche extérieure de la surface alliage. Cependant, deux nouvelles branches apparaissent au-dessous de la bande des phonons en volume le long des directions de haut symétrie \overline{MK} et $\overline{\Gamma M}$.

Cependant, ce qui attire notre attention, sur la figure des phonons de surface du système de surface alliage ordonnée, Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, en comparaison à celles du système de surface propre Au(111), sont les trois nouvelles branches de phonons optiques qui apparaissent. L'une d'entre elles, qui est la branche S_5 , apparaît juste à la limite supérieure de la bande des phonons de volume, quant aux deux autres, soient les branches S_6 et S_7 , elles sont localisées plus haut, au-dessus de cette bande.

Ces nouvelles branches de phonons de surface qui apparaissent, sont une signature de la présence des monomères de palladium entourés par six plus proches voisins d'atomes d'or dans la couche atomique extérieure.

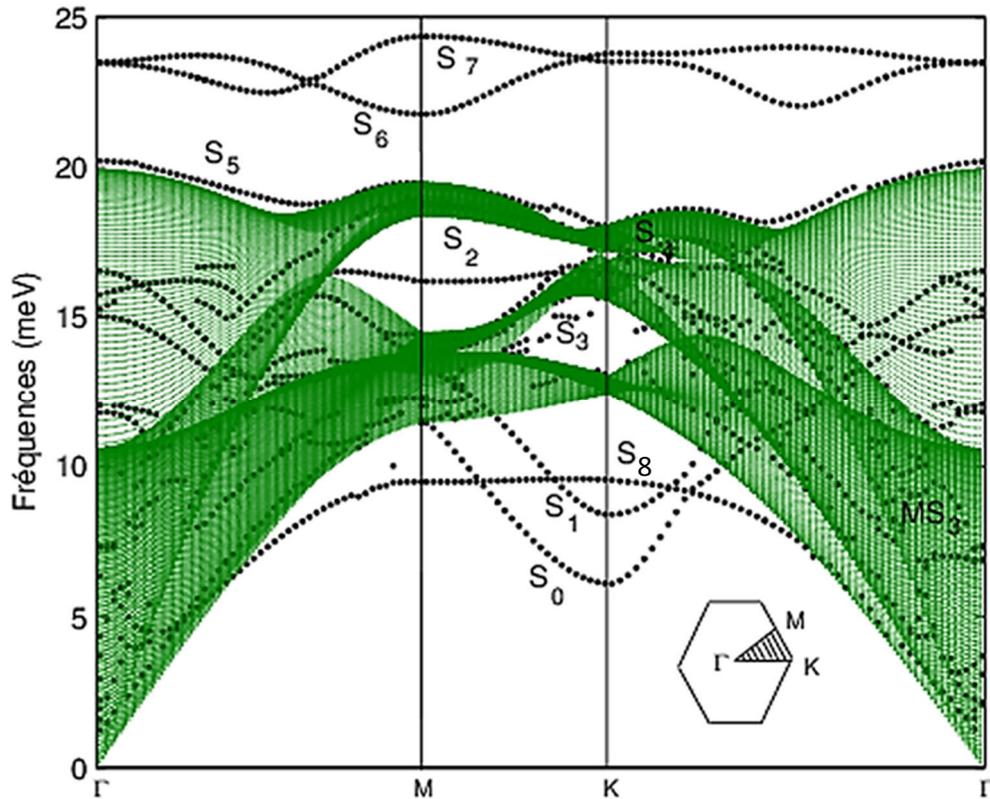


Fig.IV.6 : Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour le système de surface alliage ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ – Pd avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

Enfin, sur la figure (IV.7) ci-dessous, nous représentons nos résultats relatifs aux densités d'états vibrationnelles locales (LDOS) par site atomique dans les deux couches de surface externes du système de surface alliage métallique ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ – Pd.

Nous avons identifié les résultats par site atomique comme suit : Au et Pd en couche 1, et Au en couche 2. Sur la même figure, sont présentés également (en pointillés) les spectres des densités d'états vibrationnelles (LDOS), des sites atomiques équivalent d'or dans les deux couches de surface externes du système de surface propre Au(111), pour qu'on puisse faire une comparaison avec.

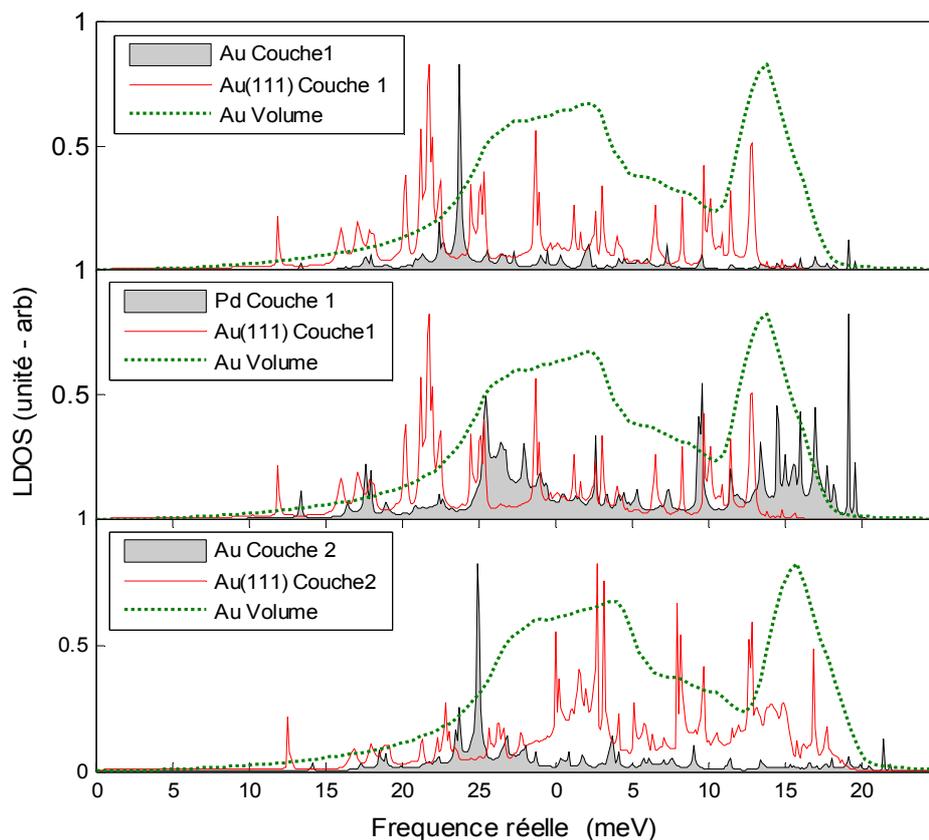


Fig.IV.7 : Densités d'états vibrationnelles par site atomique dans les deux couches de surface externes du système de surface alliage ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd. Le spectre en pointillé représente la densité d'états vibrationnelle par site atomique d'or dans le système de surface propre Au(111).

Une comparaison générale entre les densités d'états vibrationnelles locales des sites atomiques de Au et Pd dans la surface alliages avec celles des sites atomiques Au en volume et dans la surface propre Au(111) montre des différences importantes. La première observation à noter est que les densités d'états vibrationnelles dans la surface alliage se décalent vers les énergies les plus élevées. Comme deuxième observation, une diminution remarquable dans les spectres des densités d'états vibrationnelles des sites atomiques d'or sur la première et deuxième couche, du système de surface alliage, en comparaison à ceux des sites atomiques équivalents, sur les mêmes couches, dans le système de surface propre Au(111).

Par ailleurs, les densités d'états vibrationnelles des sites atomiques de palladium dans la première couche atomique, relatives au système de surface alliage ordonnée, présentent un spectre remarquablement fort et répandu en comparaison à celui des sites atomiques d'or, dans la même couche atomique, du système de surface propre Au(111).

En effet, on peut noter, en particulier, l'augmentation des densités d'états vibrationnelles vers la limite des énergies plus élevées, pour les sites atomiques de palladium en première couche atomique, qui est complètement absente dans le système de surface propre Au(111).

Ces différences sont dues certainement à la présence d'atomes de palladium dans la couche de surface extérieure, ce qui correspond à un transfert net d'activité vibrationnelle à partir des sites atomiques d'or aux sites atomiques de palladium [11].

Noter aussi, dans les spectres des densités d'états vibrationnelles correspondant au mélange Pd – Au, que le nombre de pics dus aux déplacements des atomes de palladium est plus important que celui dus aux déplacements des atomes d'or. Ce résultat important constitue une justification pour les nouvelles branches de phonons de surface observées sur les courbes de dispersion de la figure (IV.6), qu'elles sont dues, en grande partie, aux vibrations des atomes de palladium dans la direction perpendiculaire à la surface du mélange Pd – Au. L'origine de cette différence dans la contribution vibrationnelle atomique est due essentiellement, comme il a été déjà mentionné dans les résultats du troisième chapitre, au fait que l'énergie de surface relative au palladium est plus grande que celle de l'or.

IV. 4. 2 Propriétés thermodynamiques

a. Chaleur spécifique du réseau C_{vib}

Sur la figure (IV.8) ci-dessous, nous avons présenté la chaleur spécifique C_v calculée pour les systèmes de surface alliage métallique ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, et système de surface propre Au(111) avec celle des atomes d'or dans le volume.

La première remarque que nous pouvons noter, sur la figure, est que les trois courbes ont un comportement similaire par rapport à la variation en fonction de la température. La deuxième remarque, on peut voir aussi sur la figure, que pour des températures au-delà de $T = 15$ K, la chaleur spécifique croît rapidement jusqu'à ce qu'elle devient constante à des températures plus élevées. Assurément, lorsque la température augmente davantage, C_{vib} approche la limite classique, prédite par la loi de Dulong et Petit, ou la chaleur spécifique vibrationnelle vaut ($\approx 24.9 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [20].

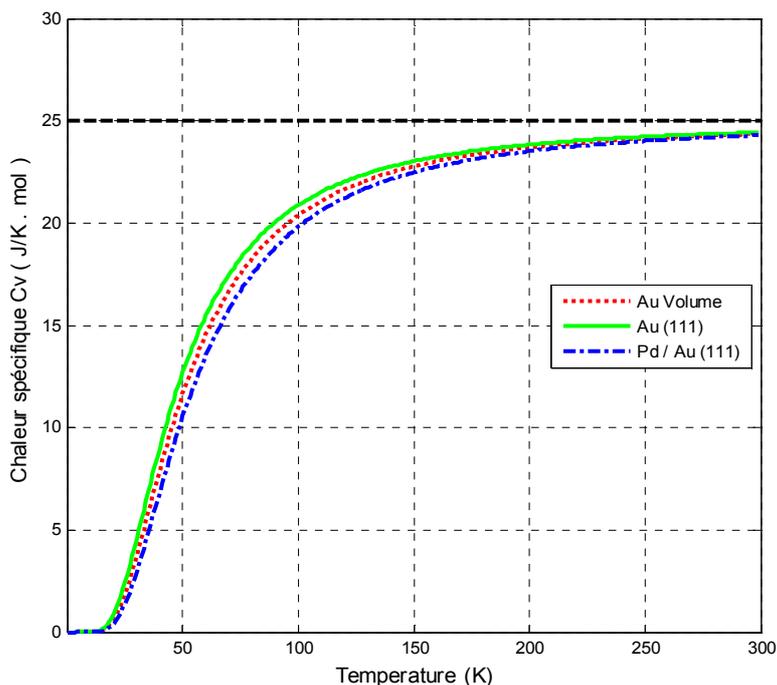


Fig.IV.8 : Variation de la chaleur spécifique de vibration C_V en fonction de la température.

Toutefois, sur la figure (IV.8), nous constatons que la chaleur spécifique de vibration du réseau, pour une température fixe, dépend du nombre de coordinations et des valeurs des constantes de force. En effet, nous pouvons noter l'augmentation de la chaleur spécifique de vibration, entre l'or en volume et le système de surface propre Au(111), due à la diminution du nombre de coordination, qui passe de 18 à 12. Ceci est dû au fait qu'une particule avec une coordination plus élevée a moins d'espace à parcourir, par rapport à celui avec une faible coordination.

Avec tout cela, une augmentation des valeurs des constantes de force, entre premiers et seconds voisins entre l'or en volume et le système de surface alliage Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, comme cela apparaît dans le tableau (III.1), entraîne une diminution de la valeur de la chaleur spécifique de vibration du réseau.

b. Energie libre de vibration F_{vib}

Les énergies libres de vibration F_{vib} , pour le système de surface alliage métallique ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, le système de surface propre Au(111), ainsi que pour le système de l'or en volume, sont présentées sur la figure (IV. 9) ci-dessous.

Une analyse générale de cette figure montre, comme première remarque, que les trois courbes ont un même comportement de variation en fonction de la température, dans lequel l'énergie libre F_{vib} , diminue avec l'augmentation de celle-ci.

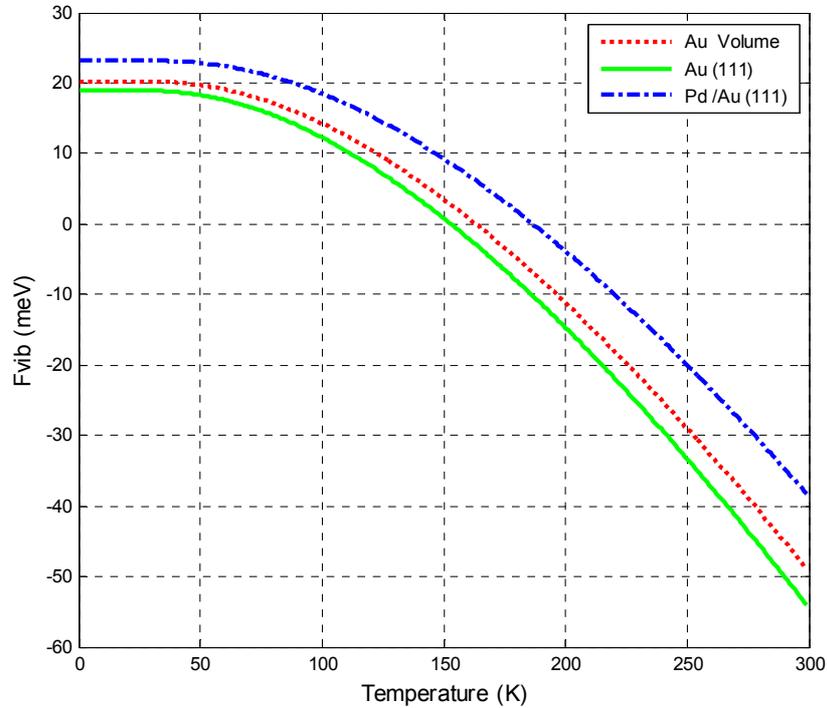


Fig.IV.9 : Variation de l'énergie libre de vibration F_{vib} en fonction de la température.

À partir de cette figure, nous pouvons noter aussi que la contribution locale des phonons à l'énergie libre pour les atomes de surface diffère de celle des atomes dans le volume, de telle sorte que la plus grande différence apparaisse dans le système de surface alliage métallique ordonnée, Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, suivie de celle des atomes dans le système de surface propre, Au(111). Cela reflétant les conséquences directes du nombre de coordination et des valeurs des constantes de force.

Nommément, nous pouvons associer la diminution de l'énergie libre entre le système de l'or en volume et le système de surface propre Au(111) à la diminution du nombre de coordination qui est de 18 dans le volume et de 12 dans le système de surface propre. Cependant, l'augmentation dans l'énergie libre vibrationnelle entre le système de surface alliage métallique, et le système de Au en volume, peut être associé à l'augmentation des valeurs des constantes de force, entre premiers et seconds voisins qui sont $\{51.2 \text{ J.m}^{-2}, 4.3 \text{ J.m}^{-2}\}$ pour le système de surface alliage métallique ordonnée et

$\{35.9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}, 3.2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}\}$ en volume (voir le tableau III.1). Ces résultats indiquent une forte dépendance de la contribution vibrationnelle à l'énergie libre de la coordination et du champ de force.

c. Entropie vibrationnelle S_{vib}

Les contributions locales des atomes d'or et de palladium dans les systèmes considérés, étudiés précédemment, à l'entropie vibrationnelle sur une gamme de température allant de 0 à 300 K sont présentées sur la figure (IV.10).

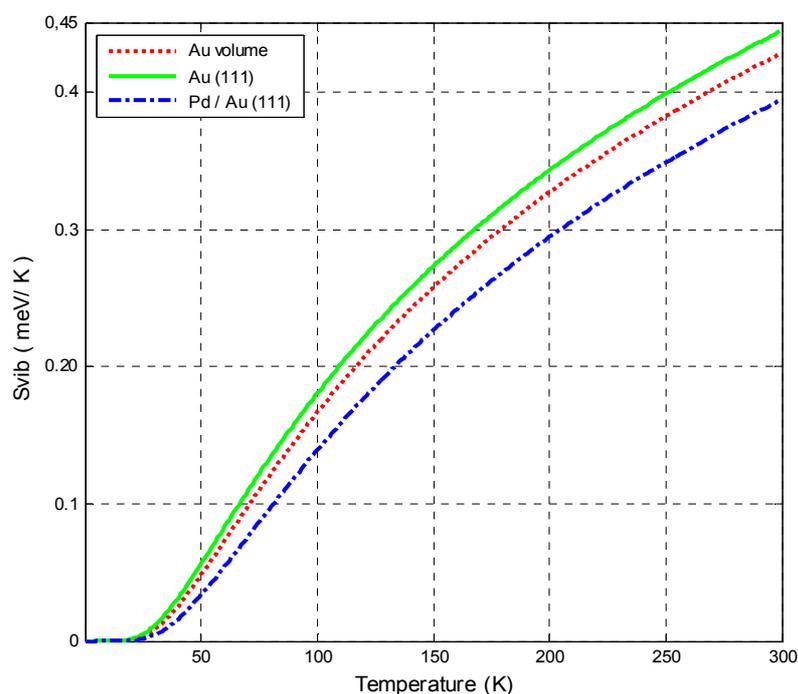


Fig.IV.10 : Variation de l'entropie vibrationnelle S_{vib} en fonction de la température.

Au préalable, nous mentionnons que pour toute la gamme de température et pour les trois systèmes considérés, la contribution est plus grande pour les atomes d'or dans la surface propre Au(111), suivie de celle des atomes d'or dans le volume et ensuite celle des atomes d'or et de palladium dans le système de surface alliage métallique ordonnée étudié.

Par exemple, à la température ambiante ($T = 300\text{K}$), la valeur de contribution des atomes d' Au, à l'entropie dans le volume, est de 0.43 meV , et de 0.45 meV , dans le système de surface propre Au(111). Cependant, dans le système de surface alliage métallique, les atomes d' Au et du Pd, ont une contribution de 0.41 meV . L'augmentation dans la valeur de contribution à l'entropie vibrationnelle, entre le volume et le système de surface

propre Au(111), est due essentiellement à la réduction du nombre de coordination, de 18 à 12. Cependant, la diminution dans la valeur de contribution dans le système de surface alliage métallique ordonnée en comparaison avec les deux autres systèmes, est due certainement à l'augmentation dans les valeurs des constantes de force, entre premiers et seconds voisins.

En outre, nous pouvons voir aussi sur la figure que les trois courbes ont un comportement similaire à basse température, dans lequel, pour une gamme de température s'étalant de 0K à 22 K, l'entropie vibrationnelle S_{vib} augmente très lentement avec la température T, de telle sorte que la valeur de S_{vib} , dans cet intervalle, est presque nulle. Par la suite, au-delà de la température 22 K, l'entropie vibrationnelle S_{vib} augmente rapidement.

En fin, nous pouvons noter un comportement similaire à celui de la chaleur spécifique du réseau, par rapport à la variation en fonction du nombre de coordination et des valeurs des constantes de force, entre premiers et seconds voisins.

d. Energie interne vibrationnelle U_{vib}

La figure (IV.11) ci- dessous, montre les résultats de nos calculs numériques de l'énergie interne de vibration U_{vib} pour le système de surface propre Au(111), le système de surface alliage métallique ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, ainsi que pour le système de l'or en volume.

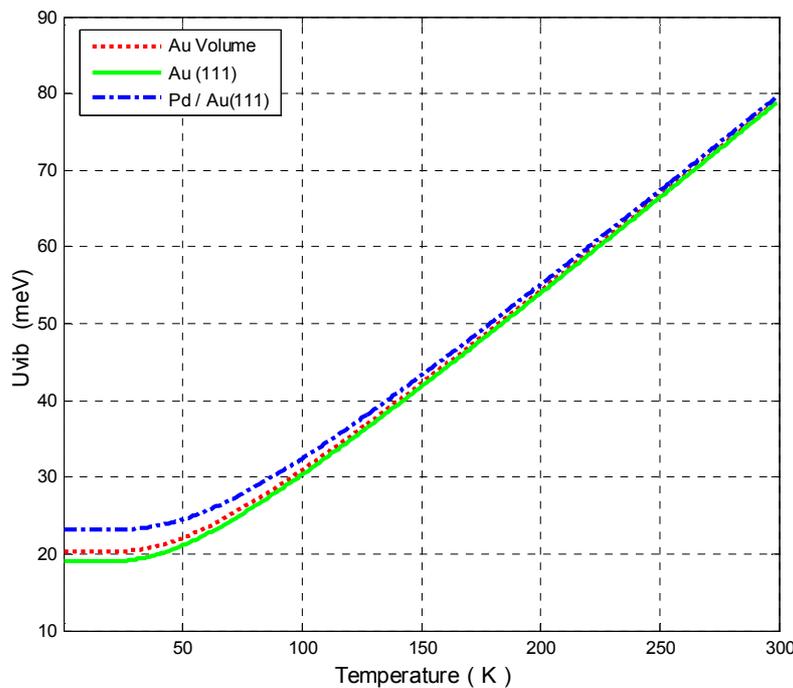


Fig.IV.11 : Variation de l'énergie interne vibrationnelle U_{vib} en fonction de la température.

Le premier constat sur la figure (IV.11), est que les courbes, relatives aux systèmes étudiés, présentent un comportement similaire en fonction de la température, dans laquelle l'énergie interne vibrationnelle croît avec la température. De plus, nous observons sur la figure, que toutes les courbes présentent des valeurs non nulles, de l'énergie interne, à 0 K.

Par ailleurs, nous signalons que la contribution des phonons à l'énergie interne est plus importante dans le système de surfaces alliage soutenu par celle des atomes d'or en volume puis celle du système de surfaces propre Au(111) aux basses températures, puis se resserrent au fur et à mesure que la température augmente et devient plus attenant pour des températures plus élevées.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploité les résultats de la dynamique vibrationnelle du système de surface alliage métallique ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, obtenue par dépôt d'atomes de Pd sur une surface (111) d'un substrat d'or et recuit à des températures élevées, dans la détermination des propriétés thermodynamiques relatives à ce système de surface alliage.

L'aspect le plus remarquable dans les courbes de dispersion, relatives à ce système de surface alliage métallique ordonnée est les nouvelles branches de phonons de surface qui apparaissent, qui sont au nombre de trois au-dessus de la bande des phonons de volume, en comparaison avec le système de surface propre Au(111).

Quant aux résultats des densités d'états, une diminution apparente est enregistrée dans les spectres des sites atomiques d'or sur la première et deuxième couche, du système de surface alliage, en comparaison à ceux des sites atomiques équivalents, sur les mêmes couches, dans le système de surface propre Au(111). Cette diminution, est due certainement à la présence d'atomes de palladium en surface, qui se traduit par un transfert net d'activité vibrationnelle à partir des sites atomiques d'or aux sites atomiques de palladium.

Par ailleurs, l'examen et l'analyse de l'action de la contribution vibrationnelle aux propriétés thermodynamiques locales, dans le système de surface alliage métallique ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, en comparaison avec le volume et le système de surface propre Au(111), montre que les fonctions thermodynamiques sont très sensibles au

nombre de coordinations effective local et aux valeurs des constantes de force élastiques. Prenant l'exemple de l'énergie libre de vibration, F_{vib} , les résultats donnés, montrent une augmentation de celle-ci entre le système de surface alliage métallique ordonnée et le système de l'or en volume. Cette différence pourra être associée à l'augmentation des valeurs des constantes de force, entre premiers et seconds voisins qui sont $\{51.2 \text{ J. m}^{-2}, 4.3 \text{ J. m}^{-2}\}$ pour le système de surface alliage métallique ordonnée et $\{35.9 \text{ J. m}^{-2}, 3.2 \text{ J. m}^{-2}\}$ dans le volume. Ceci établit, en particulier, que les atomes de Palladium ont une contribution vibrationnelle importante à l'énergie libre de vibration.

Références

- [1] J. Dalmas, H. Oughaddou, C. Landri, J. M. Gay, G. Le Lay, G. Trglia, B. Aufray, O. Bunk and R. L. Johnson, *Phys. Rev. B.* **72**, 155424 (2005).
- [2] D. Spišák and J. Hafner, *J. Magn. Magn. Mater.* **286**, 386 (2005).
- [3] M. J. Gladys, O. R. Inderwildi, S. Karakatsani, V. Fiorin and G. Held, *J. Phys. Chem. C.* **112**, 6422 (2008).
- [4] S. Venkatachalam and T. Jacob, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3263 (2009).
- [5] A. Damian, F. Maroun and P. Allongue, *Electrochim. Acta.* **55**, 8087 (2010).
- [6] S. Narasimhan, *Appl. Surf. Sci.* **182**, 293 (2001).
- [7] S. Iikubo, H. Ohtani and M. Hasebe, *Mater. Trans.* **51**, 574 (2010).
- [8] A. Kara, S. Durukanoglu and T. S. Rahman, *Phys. Rev. B.* **53**, 15489 (1996).
- [9] R. Chadli, A. Khater and R. Tigrine, *EPJ. Web of Conferences.* **29**, 00012 (2012); R. Chadli, S. Kheffache and A. Khater, *Surf. Rev. Lett.* **3**, 1650015 (2016).
- [10] D. P. Woodruff and J. Robinson, *Appl. Surf. Sci.* **219**, 1 (2003).
- [11] T. Eguchi, A. Kamoshida, M. Ono, M. Hamada, R. Shoda, T. Nishio, A. Harasawa, T. Okuda, T. Kinoshita and Y. Hasegawa, *Phys. Rev. B.* **74**, 073403 (2006).
- [12] B. E. Koel, A. Sellidj and M. T. Paffett, *Phys. Rev. B.* **46**, 7846 (1992).
- [13] A. Sellidj and B. E. Koel, *Phys. Rev. B.* **49**, 8367 (1994).
- [14] C. J. Baddeley, R. M. Ormerod, A. W. Stephenson and R. M. Lambert, *J. Phys. Chem.* **99**, 5146 (1995).
- [15] C. J. Baddeley, C. J. Barnes, A. Wander, R. M. Ormerod, D. A. King and R. M. Lambert, *Surf. Sci. Lett.* **314**, 1 (1994).
- [16] M. S. Chen, K. Luo, T. Wei, Z. Yan, D. Kumar, C.W. Yi and D. W. Goodman, *Catal. Today.* **117**, 37 (2006).
- [17] I. Atanasov and M. Hou, *Surf. Sci.* **603**, 2639 (2009).
- [18] R. Heid and K-P. Bohnen, *Phys. Rep.* **387**, 151 (2003).
- [19] U. Harten, J. P. Toennies and C. Woll, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **80**, 137 (1985).
- [20] H.L. Yu, G.W. Yang, Y. Xiao, X.H. Yan, Y.L. Mao, Y.R. Yang and Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **417**, 272 (2006).

Conclusion générale et perspectives

Résultats acquis

Le travail décrit dans cette thèse comporte deux axes principaux : d'une part, l'application de la méthode de raccordement, dans l'approximation harmonique décrivant toutes les interactions plus proches voisins, nous a permis de caractériser le champ vibrationnel au voisinage des systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées. En particulier, les courbes de dispersion des phonons de surface ainsi que les spectres des densités d'états vibrationnelles correspondant ont été tracés, et d'autre part, le calcul des propriétés vibrationnelles a permis de concevoir la contribution des phonons aux propriétés thermodynamiques relatives à ces systèmes de surfaces, à savoir : l'énergie interne de vibration, l'énergie libre de vibration, l'entropie de vibration et la chaleur spécifique de vibration qu'ont été déterminées à partir du spectre vibrationnel.

Notre étude sur les propriétés dynamiques est portée sur deux systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées à savoir : Au(110) – (1x2) – Pd et Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd. Les résultats marquants de cette étude sont les suivants :

Pour le système de surface alliage Au(110) – (1x2) – Pd, présentant un mélange d'atomes Au – Pd dans la deuxième couche atomique. Nos résultats numériques montrent la présence de nouvelles branches de phonons de surface optiques en comparaison avec le système de surface propre Au(110), dont trois branches sont localisées plus haut, au-dessus de la bande des phonons de volume. Quant aux spectres des densités d'états vibrationnelles, les résultats ont montré que le nombre de pics, dus aux déplacements des atomes de Pd, est plus important que celui dus aux déplacements des atomes Au, ce qui justifie que les nouvelles branches de phonons de surface, observées dans les courbes de dispersion, sont dues essentiellement aux vibrations des atomes de Pd dans la direction perpendiculaire à la surface alliage.

L'origine de cette différence dans la contribution vibrationnelle atomique est due essentiellement au fait que l'énergie de surface des atomes du Pd ($\approx 2.04 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) est plus grande que celle des atomes Au ($\approx 1.63 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$). Par ailleurs, nous avons constaté aussi sur

les spectres des densités d'états vibrationnelles, que celles-ci commencent à se rapprocher de celui du volume à partir de la quatrième couche atomique.

En ce qui concerne le système de surface alliages métallique ordonnée, $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$, l'aspect le plus remarquable dans les courbes de dispersions, relatives à ce système de surface alliage métallique ordonnée est les nouvelles branches de phonons de surface qui apparaissent, qui sont au nombre de trois au-dessus de la bande des phonons de volume, en comparaison avec le système de surface propre $\text{Au}(111)$. Quant aux résultats des densités d'états, une diminution apparente est enregistrée dans les spectres des sites atomiques d'or sur la première et deuxième couche, du système de surface alliage, en comparaison à ceux des sites atomiques équivalent, sur les mêmes couches, dans le système de surface propre $\text{Au}(111)$. Cette diminution, est due certainement à la présence d'atomes de palladium en surface, qui se traduit par un transfert net d'activité vibrationnelle à partir des sites atomiques d'or aux sites atomiques de palladium.

La contribution majeure de cette thèse réside du fait que de nombreux travaux ont été publiés sur la dynamique des systèmes de surface alliage métallique ordonnée, il y a peu de systèmes pour lesquels toutes les fonctions thermodynamiques ont été étudiées. Cependant nous avons montré comment les propriétés thermodynamiques peuvent être déduites du spectre des fréquences vibrationnelles en tenant compte de la nature quantique des vibrations et en se basant sur le modèle d'Einstein.

A cet égard, pour le système de surface alliage métallique $\text{Au}(110) - (1 \times 2) - \text{Pd}$, les résultats ont montré la sensibilité des propriétés thermodynamiques aux valeurs des constantes de forces ainsi qu'au rapport de masse entre l'adsorbat et le substrat. Pour la chaleur spécifique, une comparaison avec le système de surface alliage ordonnée $\text{Pd}/\text{Cu}(110)$, nous a permis de conclure que pour un ensemble de systèmes de surfaces alliages ordonnées, la contribution des phonons à la chaleur spécifique est plus importante dans le système présentant un rapport de masse (adsorbat/substrat) plus bas. Ou bien en termes de constantes de forces, entre premiers et seconds voisins, c'est celui pour lequel les constantes de force sont les plus élevées.

Par ailleurs, l'examen et l'analyse de l'action de la contribution vibrationnelle aux propriétés thermodynamiques locales, dans le système de surface alliage métallique

ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd, en comparaison avec le volume et le système de surface propre Au(111), montre que les fonctions thermodynamiques sont très sensibles au nombre de coordination effective locale et aux valeurs des constantes de force élastiques. Prenant l'exemple de l'énergie libre de vibration, F_{vib} , les résultats donnés, montrent une augmentation de celle-ci entre le système de surface alliage métallique ordonnée, et le système de l'or en volume. Cette différence pourra être associée à l'augmentation des valeurs des constantes de force, entre premiers et seconds voisins qui sont $\{51.2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}, 4.3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}\}$ pour le système de surface alliage métallique ordonnée et $\{35.9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}, 3.2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}\}$ dans le volume. Ceci établit, en particulier, que les atomes de Palladium ont une contribution vibrationnelle importante à l'énergie libre de vibration.

Perspectives

En perspectives immédiates à ce travail, nous comptons tout d'abord adapter la théorie de raccordement afin qu'elle soit appliquée à des systèmes de surfaces alliages plus compliqués, à savoir des systèmes de surfaces alliage désordonnées. D'autre part, il serait intéressant de reprendre les calculs que nous avons effectués, et prendre en considération certains paramètres que nous avons négligés, comme les effets de relaxation, de reconstruction, le cas de vibrations anharmoniques ainsi que les constantes d'interactions que nous avons limitées aux plus proches voisins.

Nous tenons également de reprendre les calculs, que nous avons effectués, en se basant cette fois-ci sur le modèle de Debye, et de comparer par la suite les résultats obtenus. En plus, de voir l'effet de la concentration d'atomes de palladium dans les systèmes de surface alliage, autrement dit, un plan de surface alliage riche en palladium. Puis la détermination des énergies des couches de surface en fonction de la concentration locale.

Nous comptons, aussi, calculer d'autres grandeurs physiques intéressantes, telles que la contribution des phonons à la conductivité thermique et la contribution électronique à la chaleur spécifiques.

Enfin, dans une perspective plus éloignée, nous envisageons de mener des études similaires pour d'autres systèmes de surface alliages métalliques ordonnées afin de concevoir l'utilité de tels systèmes pour les applications catalytiques.

ANNEXE

Sommaire

Modèle de Debye de la densité d'état
Énergie totale et température de Debye
Matrice dynamique du système de surface propre Au(110)
Matrice dynamique du système de surface alliage ordonnée Au(110) – (1 x 2) – Pd
Matrice dynamique du système de la surface propre Au(111)
Matrice dynamique du système de surface alliage ordonnée Au(111) – ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° – Pd

1. Modèle de Debye de la densité d'état

Pour trouver l'expression de la densité d'états communément appelée *densité de modes* pour un cristal tridimensionnel, nous imposons des conditions de périodicité aux limites du solide de N^3 mailles primitives contenues dans un cube de côté L . Les valeurs permises de q sont :

$$q = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \frac{N\pi}{L} \quad (\text{A. 1})$$

Par conséquent, il n'y a qu'une valeur de q permise par volume $(\frac{2\pi}{L})^3$ dans l'espace q , soit :

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \quad (\text{A. 2})$$

Le nombre total de modes, dont le vecteur d'onde est inférieur à q , donné par l'expression suivante :

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4}{3} \pi q^3 \quad (\text{A. 3})$$

La densité de modes par unité de fréquence est donnée par :

$$\mathcal{N}(\omega) = \frac{dN}{d\omega} \quad (\text{A. 4})$$

En injectant l'équation (A.3) dans l'expression, il vient :

$$\mathcal{N}(\omega) = \frac{Vq^2}{2\pi^2} \frac{dq}{d\omega} \quad (\text{A. 5})$$

Etant donné, dans l'approximation de Debye consiste à remplacer toutes les branches du spectre de vibration par trois branches ayant la même loi de dispersion linéaire, valable au voisinage du centre de la première zone de Brillouin soit :

$$\omega = v q \quad (\text{A. 6})$$

L'expression (A.5) peut être simplifiée, en utilisant la loi de dispersion linéaire donnée par l'équation (A.6), on obtient alors :

$$\mathcal{N}(\omega) = \frac{Vq^2}{2\pi^2 v} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad (\text{A. 7})$$

2. Energie totale et température de Debye

Dans le modèle de Debye, la zone de Brillouin est supposée avoir la forme simple d'une sphère de rayon q_D . Il est naturel d'introduire une fréquence de Debye (ω_D), dite fréquence de coupure maximale qui correspond au rayon maximum), et une température, dite de Debye (Θ_D), qui sont données, respectivement par :

$$\omega_D = v q_D \quad (\text{A. 8})$$

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v q_D}{k_B} \quad (\text{A. 9})$$

Dans le model de Debye, les vecteurs d'onde plus grands que q_D ne sont pas autorisés. L'énergie totale est alors donnée :

$$U = 3 \int \hbar \omega n(\omega) \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{A. 10})$$

Où \hbar est la constante de Planck réduite (ou constante de Dirac), $n(\omega)$ est le nombre moyen de phonons vibrant dans le cristal à la température T , donné par la statistique de Bose-Einstein :

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \quad (\text{A. 11})$$

En injectant les expressions (A.7) et (A.11) dans la relation de l'énergie (A.10) on obtient :

$$U = 3 \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{A. 12})$$

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (\text{A. 13})$$

En effectuant le changement de variable $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$, et en introduisant la température de Debye Θ_D , l'expression (A.13) devient :

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{A. 14})$$

La chaleur spécifique C_V peut être facilement retrouvée en dérivant l'expression de l'énergie totale (A.14) par rapport à la température. Donc :

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{A. 15})$$

3. Matrice dynamique du système de surface propre Au(110)

La matrice dynamique du système de surface propre Au(110) est donnée comme suit :

$$M_d(Sp) = \begin{bmatrix} d_1 & d_0 & d_0 & d_2 & d_3 & d_4 & d_5 & d_0 & d_6 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_7 & d_0 & d_3 & d_8 & d_9 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_{10} & d_4 & d_9 & d_2 & d_6 & d_0 & d_{11} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_0 & d_0 & d_{12} & d_{13} & -d_{14} & d_5 & d_0 & d_6 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{13} & d_{16} & d_{17} & d_0 & d_{18} & d_0 & d_{13} & d_{16} & d_{17} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{14} & d_{17} & d_2 & d_0 & d_0 & d_{19} & -d_{14} & -d_{17} & -d_2 & d_6 & d_0 & d_{11} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_5 & d_0 & -d_6 & d_2 & d_3 & -d_4 & d_{20} & d_0 & d_0 & d_2 & d_3 & d_4 & d_5 & d_0 & d_6 \\ d_0 & d_0 & d_0 & d_3 & d_8 & d_9 & d_0 & d_{18} & d_0 & d_3 & d_8 & -d_9 & d_0 & d_0 & d_0 \\ -d_6 & d_0 & d_{11} & -d_4 & d_9 & d_2 & d_0 & d_0 & d_{21} & d_4 & -d_9 & d_2 & d_6 & d_0 & d_{11} \end{bmatrix}$$

Les éléments de la matrice $M_d(Sp)$ sont :

$$d_0 = 0$$

$$d_1 = [\Omega^2 - (1 + \lambda_0 + 2\lambda_1(1 - \cos 2\varphi_x))]$$

$$d_2 = \frac{1}{4}(1 + \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_3 = \frac{1}{2\sqrt{2}}(1 - \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x)(1 - \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_4 = -\frac{1}{4}(1 - \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_5 = \lambda_0 \cos 2\varphi_x$$

$$d_6 = -i\lambda_0 \sin 2\varphi_x$$

$$d_7 = [\Omega^2 - (2 + 2\lambda_2(1 - \cos 2\varphi_y))]$$

$$d_8 = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_9 = -\frac{1}{2\sqrt{2}}(1 + \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x)(1 - \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_{10} = [\Omega^2 - (2 + \lambda_0)]$$

$$d_{11} = 1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_x$$

$$d_{12} = \frac{1}{4}(1 + \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_{13} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(1 - \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x)(1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_{14} = -\frac{1}{4}(1 - \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_{15} = [\Omega^2 - (\lambda_0 + 2(2 - \cos 2\varphi_x))]$$

$$d_{16} = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)$$

$$\begin{aligned}
d_5 &= (\lambda_3/4)[1 + \cos 2\varphi_y - i\sin 2\varphi_y] \\
d_6 &= (\lambda_3/2\sqrt{2})[1 - \cos 2\varphi_y + i\sin 2\varphi_y] \\
d_7 &= (-\lambda_3/4)[1 + \cos 2\varphi_y - i\sin 2\varphi_y] \\
d_8 &= \lambda_4 \cos 2\varphi_x \\
d_9 &= -\lambda_4 i\sin 2\varphi_x \\
d_{10} &= \Omega^2 - [(\lambda_1 + \lambda_3) + 2\lambda_7(1 - \cos 2\varphi_y)] \\
d_{11} &= \Omega^2 - [(1/2)(\lambda_1 + 3\lambda_3) + \lambda_4] \\
d_{12} &= \lambda_4 \cos 2\varphi_x - \lambda_3 \\
d_{13} &= (\lambda_1/4)[1 + \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{14} &= (-\lambda_1/2\sqrt{2})[1 - \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{15} &= (\lambda_1/4)[1 - \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{16} &= e.\Omega^2 - (4\lambda_1 + \lambda_2) \\
d_{17} &= \lambda_1[1 + \cos 4\varphi_x - i.\sin 4\varphi_x] \\
d_{18} &= \lambda_2 \cos 2\varphi_x \\
d_{19} &= -\lambda_2 i\sin 2\varphi_x \\
d_{20} &= (-\lambda_1/2\sqrt{2})[1 + \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{21} &= e.\Omega^2 - [4\lambda_1 + 2\lambda_5(1 - \cos 2\varphi_y)] \\
d_{22} &= e.\Omega^2 - (\lambda_2 + 3\lambda_1) \\
d_{23} &= \lambda_2 \cos 2\varphi_x - \lambda_1 \\
d_{24} &= (\lambda_3/4)[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{25} &= (\lambda_3/2\sqrt{2})[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{26} &= (-\lambda_3/4)[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{27} &= \lambda_1[1 + \cos 4\varphi_x + i.\sin 4\varphi_x] \\
d_{28} &= \Omega^2 - [2(\lambda_1 + \lambda_3) + \lambda_4(2 - \cos 2\varphi_y)] \\
d_{29} &= (\lambda_4/2)[1 + \cos 4\varphi_x + i.\sin 4\varphi_x] \\
d_{30} &= (\lambda_4/2)[1 - \cos 4\varphi_x - i.\sin 4\varphi_x] \\
d_{31} &= (-\lambda_3/2\sqrt{2})[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{32} &= \Omega^2 - [4\lambda_3 + 2\lambda_4(1 - \cos 2\varphi_y)] \\
d_{33} &= \Omega^2 - (\lambda_4 + 3\lambda_3) \\
d_{34} &= \lambda_3[\cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x] + (\lambda_4/2)[1 + \cos 4\varphi_x + i.\sin 4\varphi_x] \\
d_{35} &= \Omega^2 - [(1/2)(\lambda_1 + \lambda_3) - (3 + \lambda_0 + \lambda_4) + 2\cos 2\varphi_x]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d_{36} &= (1/4)[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{37} &= (-1/2\sqrt{2})[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{38} &= (1/4)[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{39} &= \lambda_0 \cos 2\varphi_x \\
d_{40} &= -\lambda_0 i \sin 2\varphi_x \\
d_{41} &= \Omega^2 - [(2 + \lambda_1 + \lambda_3) + 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_y)] \\
d_{42} &= (-1/2\sqrt{2})[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{43} &= \Omega^2 - [(1/2)(\lambda_1 + 3\lambda_3) + (2 + \lambda_0 + \lambda_4)] \\
d_{44} &= \lambda_0 \cos 2\varphi_x - 1 \\
d_{45} &= -\lambda_1 \\
d_{46} &= (\lambda_4/2)[1 + \cos 4\varphi_x - i.\sin 4\varphi_x] \\
d_{47} &= (\lambda_4/2)[1 - \cos 4\varphi_x + i.\sin 4\varphi_x] \\
d_{48} &= (1/4)[1 + \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{49} &= (-1/2\sqrt{2})[1 - \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{50} &= (1/4)[1 - \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{51} &= \Omega^2 - [(4 + \lambda_0 + \lambda_4) - 2\cos 2\varphi_x] \\
d_{52} &= (-1/2\sqrt{2})[1 + \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{53} &= \Omega^2 - [4 + 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_y)] \\
d_{54} &= \Omega^2 - (3 + \lambda_0 + \lambda_1 + \lambda_4) \\
d_{55} &= (1/4)[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{56} &= (-1/2\sqrt{2})[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{57} &= (-1/4)[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{58} &= \Omega^2 - [2(2 + \lambda_0) - 2\cos 2\varphi_x] \\
d_{59} &= (1/2\sqrt{2})[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y] \\
d_{60} &= (1/4)[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y] - 1 \\
d_{61} &= \Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) \\
e &= M(Pd)/M(Au)
\end{aligned}$$

Avec, $\Omega^2 = \frac{M_{Au}}{k_1} \omega^2$ est la fréquence normalisée et les termes $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6$ et λ_7 représentent les rapports des constantes de force utilisées en surface à celle du volume entre premiers et seconds voisins.

5. Matrice dynamique du système de la surface propre Au(111)

La matrice dynamique du système surface propre Au(111) étudié dans la section (IV.3.2) du chapitre IV est la suivante.

$$M_d(Sp) = \begin{bmatrix} d_1 & d_2 & d_0 & d_3 & d_4 & d_5 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_2 & d_6 & d_0 & d_4 & d_7 & d_8 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_9 & d_5 & d_8 & d_{10} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_0 & d_{16} & d_{17} & d_{18} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{12} & d_{19} & d_{20} & d_{15} & d_{21} & d_0 & d_{17} & d_{22} & d_{23} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{13} & d_{20} & d_{24} & d_0 & d_0 & d_{25} & d_{18} & d_{23} & d_{26} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_0 & d_{27} & d_{28} & d_{29} & d_{30} & d_{15} & d_0 & d_{31} & d_{32} & d_{33} \\ d_0 & d_0 & d_0 & d_{28} & d_{34} & d_{35} & d_{15} & d_{36} & d_0 & d_{32} & d_{37} & d_{38} \\ d_0 & d_0 & d_0 & d_{29} & d_{35} & d_{39} & d_0 & d_0 & d_{40} & d_{33} & d_{38} & d_{41} \end{bmatrix}$$

Les éléments de la matrice dynamique $M_d(Sp)$ sont :

$$d_0 = 0$$

$$d_1 = \Omega^2 - 3\lambda_1 - \lambda_3 - \frac{\lambda_2}{2} + 3\lambda_1 \cos 3\varphi_x \cos \varphi_y$$

$$d_2 = -\sqrt{3} \lambda_1 \sin 3\varphi_x \sin \varphi_y$$

$$d_3 = \frac{\lambda_2}{3} + \frac{2}{3} \lambda_3 (\cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_y) + \frac{\lambda_3}{3} \cos 2\varphi_y + \frac{\lambda_2}{6} \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_y)$$

$$d_4 = i \frac{\sqrt{3}}{3} \lambda_3 \sin 2\varphi_y - i \frac{\sqrt{3}}{6} \lambda_2 \sin \varphi_y (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_y)$$

$$d_5 = -\frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_2 - \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_3 \cos 2\varphi_y + \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_3 (\cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_y) + \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_2 \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_y)$$

$$d_6 = \Omega^2 - 3\lambda_1 - \lambda_3 - \frac{\lambda_2}{2} + \lambda_1 \cos 3\varphi_x \cos \varphi_y + 2\lambda_1 \cos 2\varphi_y$$

$$d_7 = \lambda_3 \cos 2\varphi_y + \frac{1}{2} \lambda_2 \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_y)$$

$$d_8 = -i \frac{2}{\sqrt{6}} \lambda_3 \sin 2\varphi_y - i \frac{2}{\sqrt{6}} \lambda_2 \sin \varphi_y (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_y)$$

$$d_9 = \Omega^2 - 2\lambda_2 - \lambda_3$$

$$d_{10} = \frac{2}{3} \lambda_2 + \frac{2}{3} \lambda_3 \cos 2\varphi_y + \frac{\lambda_3}{3} (\cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_y) + \frac{4}{3} \lambda_2 \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_y)$$

$$d_{11} = \frac{\lambda_2}{3} + \frac{\lambda_2}{6} \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_y) + \frac{2}{3} \lambda_3 (\cos 6\varphi_x + i \sin 6\varphi_y) + \frac{\lambda_3}{3} \cos 2\varphi_y$$

$$d_{12} = i \frac{\sqrt{3}}{6} \lambda_2 \sin \varphi_y (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_y) - i \frac{\sqrt{3}}{3} \lambda_3 \sin 2\varphi_y$$

$$d_{13} = -\frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_2 + \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_2 \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_y) - \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_3 \cos 2\varphi_y \\ + \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_3 (\cos 6\varphi_x + i \sin 6\varphi_y)$$

$$d_{14} = \Omega^2 - \frac{7}{2} - \lambda_3 - \frac{\lambda_2}{2} - \lambda_0 + 3 \cos 3\varphi_x \cos \varphi_y$$

$$d_{15} = -\sqrt{3} \sin 3\varphi_x \sin \varphi_y$$

$$d_{16} = \frac{1}{12} + \frac{1}{12} (\cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + \frac{1}{3} (\cos(3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x - \varphi_y)) \\ + \frac{2}{3} \lambda_0 (\cos(3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) \\ + \frac{1}{6} \lambda_0 (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i(\sin \varphi_y - \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{17} = -\frac{\sqrt{3}}{12} + \frac{\sqrt{3}}{12} (\cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + \frac{\sqrt{3}}{6} \lambda_0 (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y - \cos 3\varphi_y \\ + i(\sin \varphi_y + \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{18} = \frac{\sqrt{2}}{6} + \frac{\sqrt{2}}{6} (\cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) - \frac{\sqrt{2}}{3} (\cos(3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x - \varphi_y)) \\ + \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_0 (\cos(3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) \\ - \frac{\sqrt{2}}{6} \lambda_0 (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i(\sin \varphi_y - \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{19} = \lambda_3 \cos 2\varphi_y + \frac{\lambda_2}{2} \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x)$$

$$d_{20} = i \frac{2}{\sqrt{6}} \lambda_2 \sin \varphi_y (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_y) + i \frac{2}{\sqrt{6}} \lambda_3 \sin 2\varphi_y$$

$$d_{21} = \Omega^2 - \frac{7}{2} - \lambda_3 - \frac{\lambda_2}{2} - \lambda_0 + 2 \cos 2\varphi_y + \cos 3\varphi_x \cos \varphi_y$$

$$d_{22} = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} (\cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + \frac{1}{2} \lambda_0 (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y \\ + i(\sin \varphi_y - \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{23} = -\frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{6}} (\cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) - \frac{1}{\sqrt{6}} \lambda_0 (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y - \cos 3\varphi_y \\ + i(\sin \varphi_y + \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{24} = \frac{2}{3} \lambda_2 + \frac{2}{3} \lambda_3 \cos 2\varphi_y + \frac{\lambda_3}{3} (\cos 6\varphi_x + i \sin 6\varphi_y) + \frac{4}{3} \lambda_2 \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_y)$$

$$d_{25} = \Omega^2 - 2 - \lambda_3 - 2\lambda_2 - \lambda_0$$

$$d_{26} = \frac{2}{3} + \frac{2}{3}(\cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + \frac{2}{3}(\cos(3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x - \varphi_y)) \\ + \frac{1}{3}\lambda_0(\cos(3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) \\ + \frac{1}{3}\lambda_0(\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x)[\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i(\sin \varphi_y - \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{27} = \frac{1}{12} + \frac{1}{12}(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + \frac{1}{3}(\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)) \\ + \frac{2}{3}\lambda_0(\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) \\ + \frac{1}{6}\lambda_0(\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x)[\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i(\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{28} = -\frac{\sqrt{3}}{12} + \frac{\sqrt{3}}{12}(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + \frac{\sqrt{3}}{6}\lambda_0(\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x)[\cos 3\varphi_y - \cos \varphi_y \\ + i(\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)]$$

$$d_{29} = \frac{\sqrt{2}}{6} + \frac{\sqrt{2}}{6}(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) - \frac{\sqrt{2}}{3}(\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)) \\ + \frac{\sqrt{2}}{3}\lambda_0(\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) \\ - \frac{\sqrt{2}}{6}\lambda_0(\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x)[\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i(\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{30} = \Omega^2 - 4 - 2\lambda_0 + 3 \cos 3\varphi_x \cos \varphi_y$$

$$d_{31} = \frac{1}{12} + \frac{1}{12}(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + \frac{1}{3}(\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)) \\ + \frac{1}{3}\lambda_0(\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) \\ + \frac{1}{6}\lambda_0(\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x)[\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i(\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{32} = \frac{\sqrt{3}}{12} - \frac{\sqrt{3}}{12}(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + \frac{\sqrt{3}}{6}\lambda_0(\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x)[\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y \\ + i(\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)]$$

$$d_{33} = \frac{\sqrt{2}}{6} + \frac{\sqrt{2}}{6}(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + \frac{\sqrt{2}}{3}\lambda_0(\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)) \\ - \frac{\sqrt{2}}{3}(\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) \\ - \frac{\sqrt{2}}{6}\lambda_0(\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x)[\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i(\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{34} = \frac{1}{4} + \frac{1}{4}(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + \frac{1}{2}\lambda_0(\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x)[\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y \\ + i(\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{35} = -\frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{6}}(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + \frac{1}{\sqrt{6}}\lambda_0(\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x)[\cos 3\varphi_y - \cos \varphi_y \\ + i(\sin \varphi_y + \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{36} = \Omega^2 - 4 - 2\lambda_0 + 2\cos 2\varphi_y + \cos 3\varphi_x \cos \varphi_y$$

$$d_{37} = \frac{1}{4} + \frac{1}{4}(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + \frac{1}{2}\lambda_0(\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x)[\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y \\ + i(\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{38} = \frac{1}{\sqrt{6}} - \frac{1}{\sqrt{6}}(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) - \frac{1}{\sqrt{6}}\lambda_0(\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x)[\cos 3\varphi_y - \cos \varphi_y \\ + i(\sin \varphi_y + \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{39} = \frac{2}{3} + \frac{2}{3}(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + \frac{2}{3}(\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)) \\ + \frac{1}{3}\lambda_0(\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) \\ + \frac{1}{3}\lambda_0(\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x)[\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i(\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{40} = \Omega^2 - 2\lambda_0 - 4$$

$$d_{41} = \frac{2}{3} + \frac{2}{3}(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + \frac{2}{3}\lambda_0(\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)) \\ + \frac{2}{3}(\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) + \frac{1}{3}\lambda_0(\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x)[\cos \varphi_y \\ + \cos 3\varphi_y + i(\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

Avec, $\Omega^2 = \frac{M_{Au}}{k_1} \omega^2$ est la fréquence normalisée et les termes λ_0 , λ_1 et λ_2 représentent les rapports des constantes de force utilisées en surface à celle du volume entre premiers et seconds voisins.

6. Matrice dynamique du système de surface alliage ordonnée

Au(111) – ($\sqrt{3}x\sqrt{3}$)R30° – Pd

La matrice dynamique du système de surface alliage ordonnée Au(111) – ($\sqrt{3}x\sqrt{3}$)R30° – Pd étudié dans la section (IV.3.3) du chapitre IV est donnée comme suite :

$$M_d(Sa) = \begin{bmatrix} d_1 & d_0 & d_0 & d_2 & d_3 & d_0 & d_4 & d_5 & d_0 & d_6 & d_7 & d_8 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_9 & d_0 & d_3 & d_{10} & d_0 & d_5 & d_{11} & d_0 & d_7 & d_{12} & d_{13} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_{14} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_8 & d_{13} & d_{15} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{16} & d_{17} & d_0 & d_{18} & d_0 & d_0 & d_{19} & d_{20} & d_0 & d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{17} & d_{24} & d_0 & d_0 & d_{18} & d_0 & d_{20} & d_{25} & d_0 & d_{22} & d_{26} & d_{27} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_{28} & d_0 & d_0 & d_0 & d_{23} & d_{27} & d_{29} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{30} & d_{31} & d_0 & d_{32} & d_{33} & d_0 & d_{34} & d_0 & d_0 & d_{35} & d_{36} & d_{37} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{31} & d_{38} & d_0 & d_{33} & d_{39} & d_0 & d_0 & d_{34} & d_0 & d_{36} & d_{40} & d_{41} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_{14} & d_{37} & d_{41} & d_{42} & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{43} & d_0 & d_{44} & d_{45} & d_{46} & d_{47} & d_{48} & d_{49} & d_{50} & d_{51} & d_{52} & d_{53} & d_{54} & d_{55} & d_{56} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_0 & d_{46} & d_{57} & d_{58} & d_{49} & d_{49} & d_{60} & d_{52} & d_{61} & d_{62} & d_{55} & d_{63} & d_{64} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_{44} & d_0 & d_{65} & d_{47} & d_{58} & d_{66} & d_{50} & d_{60} & d_{67} & d_{53} & d_{62} & d_{68} & d_{56} & d_{64} & d_{69} & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_{70} & d_{71} & d_{72} & d_{73} & d_{74} & d_0 & d_{75} & d_{76} & d_{77} \\ d_0 & d_{71} & d_{78} & d_{79} & d_{74} & d_{80} & d_0 & d_{76} & d_{81} & d_{82} \\ d_0 & d_{72} & d_{79} & d_{83} & d_0 & d_0 & d_{84} & d_{77} & d_{82} & d_{85} \end{bmatrix}$$

Les éléments de la matrice $M_d(Sa)$ sont incrémentés comme suit :

$$d_0 = 0$$

$$d_1 = \Omega^2 - [\lambda_3 + (\lambda_2/2) + (3/2)(\lambda_1 + \lambda_4)]$$

$$d_2 = (3\lambda_4/4)(1 + \cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x)$$

$$d_3 = (\sqrt{3}\lambda_4/4)(1 - \cos 6\varphi_x + i \sin 6\varphi_x)$$

$$d_4 = (3\lambda_1/4)(1 + \cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x)$$

$$d_5 = (-\sqrt{3}\lambda_1/4)(1 - \cos 6\varphi_x + i \sin 6\varphi_x)$$

$$d_6 = [(\lambda_2/3) + (\lambda_3/3) \cos 2\varphi_y + (2\lambda_3/3) (\cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x) \\ + (\lambda_2/6) \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x)]$$

$$d_7 = (\sqrt{3}\lambda_3/3)i \sin 2\varphi_y - (\sqrt{3}\lambda_2/6) i \sin \varphi_y [\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x]$$

$$d_8 = (\sqrt{2}\lambda_3/3) (\cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x) + (\sqrt{2}\lambda_2/3) \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x) \\ - (\sqrt{2}\lambda_3/3) \cos 2\varphi_y - (\sqrt{2}\lambda_2/3)$$

$$d_9 = \Omega^2 - [\lambda_3 + (\lambda_2/2) + (3/2)(\lambda_1 + \lambda_4) - \lambda_1(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)]$$

$$d_{10} = (\lambda_4/4)(1 + \cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x) + \lambda_4[\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y)]$$

$$d_{11} = [(\lambda_1/4)(1 + \cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x)]$$

$$\begin{aligned}
d_{12} &= \lambda_3 \cos 2 \varphi_y + (\lambda_2/2) \cos \varphi_y (\cos 3 \varphi_x - i \sin 3 \varphi_x) \\
d_{13} &= -[(\lambda_3 \sqrt{6}/3) i \sin 2 \varphi_y + (\lambda_2 \sqrt{6}/3) i \sin \varphi_y [\cos 3 \varphi_x - i \sin 3 \varphi_x]] \\
d_{14} &= \Omega^2 - (\lambda_3 + 2 \lambda_2) \\
d_{15} &= (2 \lambda_2/3) + (2 \lambda_3/3) \cos 2 \varphi_y + (\lambda_3/3) (\cos 6 \varphi_x - i \sin 6 \varphi_x) \\
&\quad + (4 \lambda_2/3) \cos \varphi_y (\cos 3 \varphi_x - i \sin 3 \varphi_x) \\
d_{16} &= (3 \lambda_4/4) (1 + \cos 6 \varphi_x + i \sin 6 \varphi_x) \\
d_{17} &= (\sqrt{3} \lambda_4/4) (1 - \cos 6 \varphi_x - i \sin 6 \varphi_x) \\
d_{18} &= e. \Omega^2 - [\lambda_6 + 3 \lambda_4 + (\lambda_5/2)] \\
d_{19} &= (3 \lambda_4/2) \cos 3 \varphi_x (\cos 3 \varphi_y + i \sin 3 \varphi_y) \\
d_{20} &= (\sqrt{3} \lambda_4/2) i \sin 3 \varphi_x (\cos 3 \varphi_y + i \sin 3 \varphi_y) \\
d_{21} &= (\lambda_5/12) (1 + \cos 2 \varphi_y + i \sin 2 \varphi_y) + (\lambda_5/3) [\cos(3 \varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x + \varphi_y)] \\
&\quad + (2 \lambda_6/3) [\cos(3 \varphi_x - \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x - \varphi_y)] + (\lambda_6/6) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3 \varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{22} &= (\sqrt{3} \lambda_5/12) (1 - \cos 2 \varphi_y - i \sin 2 \varphi_y) + (\sqrt{3} \lambda_6/6) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y - \cos \varphi_y + i. (\sin 3 \varphi_y + \sin \varphi_y)] \\
d_{23} &= (\sqrt{2} \lambda_5/6) (1 + \cos 2 \varphi_y + i \sin 2 \varphi_y) - (\sqrt{2} \lambda_5/3) \cos(3 \varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x \\
&\quad + \varphi_y)] + (\sqrt{2} \lambda_6/3) [\cos(3 \varphi_x - \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x - \varphi_y)] \\
&\quad - (\sqrt{2} \lambda_6/6) (\cos 3 \varphi_x + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3 \varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{24} &= (\lambda_4/4) (1 + \cos 6 \varphi_x + i \sin 6 \varphi_x) + \lambda_4 [\cos(3 \varphi_x + 3 \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x + 3 \varphi_y)] \\
d_{25} &= \lambda_4 + (\lambda_4/2) \cos 3 \varphi_x (\cos 3 \varphi_y + i \sin 3 \varphi_y) \\
d_{26} &= (\lambda_5/4) (1 + \cos 2 \varphi_y + i \sin 2 \varphi_y) + (\lambda_6/2) (\cos 3 \varphi_x + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y + \cos \varphi_y \\
&\quad + i. (\sin 3 \varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{27} &= (\lambda_5/\sqrt{6}) (1 - \cos 2 \varphi_y - i \sin 2 \varphi_y) - (\lambda_6/\sqrt{6}) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y - \cos \varphi_y + i. (\sin 3 \varphi_y + \sin \varphi_y)] \\
d_{28} &= e. \Omega^2 - (\lambda_6 + 2 \lambda_5) \\
d_{29} &= (2 \lambda_5/3) (1 + \cos 2 \varphi_y + i \sin 2 \varphi_y) + (2 \lambda_5/3) [\cos(3 \varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x + \varphi_y)] \\
&\quad + (\lambda_6/3) [\cos(3 \varphi_x - \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x - \varphi_y)] + (\lambda_6/3) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3 \varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{30} &= (3 \lambda_1/4) (1 + \cos 6 \varphi_x + i \sin 6 \varphi_x) \\
d_{31} &= -(\sqrt{3} \lambda_1/4) (1 - \cos 6 \varphi_x - i \sin 6 \varphi_x)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d_{32} &= (3\lambda_4/2) \cos 3\varphi_x (\cos 3\varphi_y - i \sin 3\varphi_y) \\
d_{33} &= -(\sqrt{3}\lambda_4/2) i \sin 3\varphi_x (\cos 3\varphi_y - i \sin 3\varphi_y) \\
d_{34} &= \Omega^2 - [(3/2)(\lambda_1 + \lambda_4) + \lambda_3 + (\lambda_2/2)] \\
d_{35} &= (\lambda_2/12)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_2/3) [\cos(3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x - \varphi_y)] \\
&\quad + (2\lambda_3/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] + (\lambda_3/6) (\cos 3\varphi_x \\
&\quad + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y - i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{36} &= -(\sqrt{3}\lambda_2/12)(1 - \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) - (\sqrt{3}\lambda_3/6) (\cos 3\varphi_x \\
&\quad + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y - \cos \varphi_y - i. (\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)] \\
d_{37} &= (\sqrt{2}\lambda_2/6)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) - (\sqrt{2}\lambda_2/3) [\cos(3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x \\
&\quad - \varphi_y)] + (\sqrt{2}\lambda_3/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] \\
&\quad - (\sqrt{2}\lambda_3/6) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y - i. (\sin 3\varphi_y \\
&\quad - \sin \varphi_y)] \\
d_{38} &= (\lambda_1/4)(1 + \cos 6\varphi_x + i \sin 6\varphi_x) + \lambda_1 [\cos(3\varphi_x - 3\varphi_y) + i \sin(3\varphi_x - 3\varphi_y)] \\
d_{39} &= (\lambda_4/2) \cos 3\varphi_x (\cos 3\varphi_y - i \sin 3\varphi_y) + \lambda_4 \\
d_{40} &= (\lambda_2/4)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_3/2) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y \\
&\quad - i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{41} &= -(\lambda_2/\sqrt{6})(1 - \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_3/\sqrt{6}) (\cos 3\varphi_x \\
&\quad + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y - \cos \varphi_y - i. (\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)] \\
d_{42} &= (2\lambda_2/3)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (2\lambda_2/3) [\cos(3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x - \varphi_y)] \\
&\quad + (\lambda_3/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] + (\lambda_3/3) (\cos 3\varphi_x \\
&\quad + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y - i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{43} &= (\lambda_2/3) + (2\lambda_3/3) [\cos 6\varphi_x + i. \sin 6\varphi_x] \\
d_{44} &= -(\sqrt{2}\lambda_2/3) + (\sqrt{2}\lambda_3/3) [\cos 6\varphi_x + i. \sin 6\varphi_x] \\
d_{45} &= (\lambda_5/12) + (\lambda_6/6) [\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y)] \\
d_{46} &= (\sqrt{3}\lambda_5/12) + (\sqrt{3}\lambda_6/6) [\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y)] \\
d_{47} &= (\sqrt{2}\lambda_5/6) - (\sqrt{2}\lambda_6/6) [\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y)] \\
d_{48} &= (\lambda_2/12) + (\lambda_3/6) [\cos(3\varphi_x - 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x - 3\varphi_y)] \\
d_{49} &= -[(\sqrt{3}\lambda_2/12) + (\sqrt{3}\lambda_3/6) [\cos(3\varphi_x - 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x - 3\varphi_y)]] \\
d_{50} &= (\sqrt{2}\lambda_2/6) - (\sqrt{2}\lambda_3/6) [\cos(3\varphi_x - 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x - 3\varphi_y)]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d_{51} &= \Omega^2 - [(7/2)+\lambda_0 + (1/12)(\lambda_5 + 5\lambda_2) + (1/6)(\lambda_6 + 5\lambda_3) - 3 \cos \varphi_y \cos 3 \varphi_x] \\
d_{52} &= (\sqrt{3}/12) (\lambda_2 - \lambda_5) + (\sqrt{3}/6) (\lambda_3 - \lambda_6) - \sqrt{3} \sin \varphi_y \sin 3 \varphi_x \\
d_{53} &= [(\sqrt{2}/6)(\lambda_2 + \lambda_6 - \lambda_3 - \lambda_5)] \\
d_{54} &= (1/12)(1 + \cos 2 \varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (1/3) [\cos(3 \varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x - \varphi_y)] \\
&\quad + (2 \lambda_0/3) [\cos(3 \varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x + \varphi_y)] + (\lambda_0/6) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3 \varphi_y - i. (\sin 3 \varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{55} &= -(\sqrt{3}/12) (1 - \cos 2 \varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\sqrt{3} \lambda_6/6) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y - \cos \varphi_y - i. (\sin \varphi_y + \sin 3 \varphi_y)] \\
d_{56} &= (\sqrt{2}/6)(1 + \cos 2 \varphi_y - i \sin 2\varphi_y) - (\sqrt{2}/3) [\cos(3 \varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x - \varphi_y)] \\
&\quad + (\sqrt{2} \lambda_0/3) [\cos(3 \varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x + \varphi_y)] - (\sqrt{2} \lambda_0/6) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3 \varphi_y - i. (\sin 3 \varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{57} &= (\lambda_5/4) + (\lambda_6/2) [\cos(3 \varphi_x + 3 \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x + 3 \varphi_y)] \\
d_{58} &= (\lambda_5/\sqrt{6}) - (\lambda_6/\sqrt{6}) [\cos(3 \varphi_x + 3 \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x + 3 \varphi_y)] \\
d_{59} &= (\lambda_2/4) + (\lambda_3/2) [\cos(3 \varphi_x - 3 \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x - 3 \varphi_y)] \\
d_{60} &= -(\lambda_2/\sqrt{6}) + (\lambda_3/\sqrt{6}) [\cos(3 \varphi_x - 3 \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x - 3 \varphi_y)] \\
d_{61} &= \Omega^2 - [(7/2)+\lambda_0 + (1/4)(\lambda_2 + \lambda_5) + (1/2)(\lambda_3 + \lambda_6) - 2 \cos 2 \varphi_y \\
&\quad - \cos \varphi_y \cos 3 \varphi_x] \\
d_{62} &= (1/\sqrt{6})(\lambda_2 + \lambda_6 - \lambda_3 - \lambda_5) \\
d_{63} &= (1/4)(1 + \cos 2 \varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_0/2) (\cos 3 \varphi_x + i \sin 3 \varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3 \varphi_y \\
&\quad - i. (\sin 3 \varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{64} &= -(1/\sqrt{6})(1 - \cos 2 \varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_0/\sqrt{6}) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y - \cos \varphi_y - i. (\sin \varphi_y + \sin 3 \varphi_y)] \\
d_{65} &= (2\lambda_2/3) + (\lambda_3/3) [\cos 6 \varphi_x + i. \sin 6 \varphi_x] \\
d_{66} &= (2\lambda_5/3) + (\lambda_6/3) [\cos(3 \varphi_x + 3 \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x + 3 \varphi_y)] \\
d_{67} &= (2\lambda_2/3) + (\lambda_3/3) [\cos(3 \varphi_x - 3 \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x - 3 \varphi_y)] \\
d_{68} &= \Omega^2 - [2+\lambda_0 + (\lambda_6/3) + (2/3)(\lambda_3 + \lambda_5 + 2\lambda_2)] \\
d_{69} &= (2/3)(1 + \cos 2 \varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (2/3) [\cos(3 \varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x - \varphi_y)] \\
&\quad + (\lambda_0/3) [\cos(3 \varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x + \varphi_y)] + (\lambda_0/3) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3 \varphi_y + i. (\sin \varphi_y - \sin 3 \varphi_y)]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d_{70} &= (1/12)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (2\lambda_0/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] \\
&\quad + (1/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] + (\lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x \\
&\quad - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{71} &= -(\sqrt{3}/12) (1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) - (\sqrt{3}\lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y \\
&\quad - \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)] \\
d_{72} &= (\sqrt{2}/6)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\sqrt{2}\lambda_0/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] \\
&\quad - (\sqrt{2}/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] - (\sqrt{2}\lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x \\
&\quad - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{73} &= \Omega^2 - [2(2 + \lambda_0) - 3 \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x] \\
d_{74} &= -\sqrt{3} \sin \varphi_y \sin 3\varphi_x \\
d_{75} &= (1/12)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (1/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] \\
&\quad + (2\lambda_0/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] + (\lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x \\
&\quad + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{76} &= (\sqrt{3}/12) (1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (\sqrt{3}\lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y \\
&\quad - \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)] \\
d_{77} &= (\sqrt{2}/6)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) - (\sqrt{2}/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] \\
&\quad + (\sqrt{2}\lambda_0/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] - (\sqrt{2}\lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x \\
&\quad + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{78} &= (1/4)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_0/2) (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y \\
&\quad + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{79} &= -(1/\sqrt{6})(1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_0/\sqrt{6}) (\cos 3\varphi_x \\
&\quad - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y - \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)] \\
d_{80} &= \Omega^2 - [2(2 + \lambda_0) - 2 \cos 2\varphi_y - \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x] \\
d_{81} &= (1/4)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_0/2) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y \\
&\quad + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{82} &= (1/\sqrt{6}) (1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) - (\lambda_0/\sqrt{6}) (\cos 3\varphi_x \\
&\quad + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y - \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)] \\
d_{83} &= (2/3)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_0/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] \\
&\quad + (2/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] + (\lambda_0/3) (\cos 3\varphi_x \\
&\quad - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]
\end{aligned}$$

$$d_{84} = \Omega^2 - 2(2 + \lambda_0)$$

$$d_{85} = (2/3)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (2/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] \\ + (\lambda_0/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] + (\lambda_0/3) (\cos 3\varphi_x \\ + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$e = M(Pd)/M(Au)]$$

Les termes $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5$ et λ_6 représentent les rapports des constantes de force utilisées en surface à celle du volume k_1 entre premier voisins.

Résumé

Dans cette thèse nous avons présenté un calcul des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées $\text{Au}(110) - (1 \times 2) - \text{Pd}$ & $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R^{30} - \text{Pd}$, formés par la déposition d'atomes de palladium sur un substrat d'or. Les courbes de dispersion de phonons de surface ainsi que les densités d'états locales (LDOS), sont calculées dans l'approximation harmonique, en utilisant la méthode de raccordement. Nos résultats numériques, pour ces systèmes de surfaces alliages ont mis en évidence, dans un premier lieu, en ce qui concerne les courbes de dispersion, l'apparition de nouvelles branches de phonons de surface en comparaison avec les systèmes de surfaces propre correspondantes. Quant aux courbes des densités d'états vibrationnelles, les résultats ont montré que le nombre de pics, dus aux déplacements des atomes de Pd, est plus important que celui dus aux déplacements des atomes Au. Par la suite, et à partir des fréquences vibrationnelles déterminées, nous avons calculé les propriétés thermodynamiques, à savoir : l'énergie interne de vibration U_{vib} , l'énergie libre de vibration F_{vib} , l'entropie vibrationnelle S_{vib} et la chaleur spécifique C_{vib} , et ceci en se basant sur le modèle d'Einstein.

MOTS-CLES : Surfaces alliages ordonnées ; Phonons de surfaces ; densité d'état vibrationnelle locale (LDOS) ; propriétés thermodynamiques.

Abstract

In this thesis, we have presented a computation of the vibrational and thermodynamic properties of the ordered surface alloy systems $\text{Au}(110) - (1 \times 2) - \text{Pd}$ & $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R^{30} - \text{Pd}$, formed by the deposition of palladium atoms onto a gold substrate. The surface phonons dispersion curves and the local phonon densities of states (LDOS) are calculated, in the harmonic approximation, using the matching method. Our numerical results, for these systems of surfaces alloy, have shown firstly, for the dispersion curves, the appearance of new surface phonons branches in comparison with the corresponding clean surface systems. However, for the curves of the vibrational densities of states, the results showed that the number of peaks, due to the displacements of the Pd atoms, is more important than that due to the displacements of the Au atoms. Subsequently, and from the determined vibrational frequencies, we have calculated the thermodynamic properties, namely the internal energy of vibration U_{vib} , the free energy of vibration F_{vib} , the vibrational entropy S_{vib} and the lattice heat capacity C_{vib} , by the use of the Einstein's model.

Keywords: Ordered surfaces alloys; surfaces phonons; local vibrational densities of states LDOS; thermodynamic properties.